



Croissance et caractérisations structurales et optiques d'hétérostructures de nitrures d'éléments III émettant dans l'UV

Vincent Fellmann

► To cite this version:

Vincent Fellmann. Croissance et caractérisations structurales et optiques d'hétérostructures de nitrures d'éléments III émettant dans l'UV. Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENY008 . tel-00719972

HAL Id: tel-00719972

<https://theses.hal.science/tel-00719972>

Submitted on 23 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Vincent FELLMANN

Thèse dirigée par **Bruno DAUDIN**

préparée au sein du laboratoire **Nanophysique et Semiconducteurs,**
Institut Nanosciences et Cryogénie, CEA Grenoble

Croissance et caractérisations structurales et optiques d'hétéro- structures de nitrures d'éléments III émettant dans l'UV

Thèse soutenue publiquement le **13 janvier 2012**,
devant le jury composé de :

Pr. Hubert RENEVIER

Professeur, Grenoble-INP, Président

Dr. Annick LOISEAU

Directeur de Recherche, ONERA, Rapporteur

Dr. Fabrice SEMOND

Chargé de Recherche, CNRS-CRHEA, Rapporteur

Dr. Katharina LORENZ

Auxiliary Researcher, ITN, Examinatrice

Dr. Didier PIQUE

Industriel, ACERDE, Examineur

Dr. Bruno DAUDIN

CEA, Directeur de thèse



Remerciements

Je remercie bien évidemment Bruno Daudin, qui a dirigé cette thèse ; sa culture et son esprit fin ne peuvent être qu'appréciés. C'est aussi grâce à son soutien que j'ai pu finalement soutenir cette thèse. Je tiens à remercier tous les participants à mon jury : Annick Loiseau, Fabrice Semond, Didier Pique, Hubert Renevier et Katharina Lorenz.

Durant mes trois années au Laboratoire de Nanophysique des Semiconducteurs du CEA Grenoble, une aide précieuse m'a été apportée par les membres du laboratoire. Par ailleurs, j'en salue tous les membres qui font qu'il y règne une ambiance chaleureuse au quotidien (je pense en particulier aux inévitables débats en pauses-café !). En espérant n'en oublier aucun : B. Gayral, E. Bellet-Amalric, C. Bougerol, D. Dang, J. Bleuse, R. André, H. Boukari, J. Claudon, M. Noblet, C. Durand, J. Dussaut, J. Eymery, Y. Genuist, K. Kheng, R. Songmuang, E. Monroy et H. Mariette. Je remercie en particulier Yoann Curé, pour son savoir-faire à faire «tomber en marche» la machine MBE ainsi que pour ses talents de programmeur. J'ai eu également l'occasion de travailler avec des membres de laboratoires voisins, qui m'ont accordé gentiment de leur temps, particulièrement S. Pouget pour la diffraction X et L. Notin pour l'AFM.

Hubert Renevier et Cédric Leclerc ont permis la réalisation des mesures synchrotron ainsi que leur interprétation. Je les remercie également pour leur accueil durant deux mois au laboratoire LMGP.

Katharina Lorenz m'a accueilli pour deux (trop !) courts séjours à l'ITN, afin de réaliser des mesures RBS. Son efficacité au travail m'a permis de découvrir cette technique, mais elle m'a également laissé le temps de découvrir la merveilleuse ville qu'est Lisbonne.

Merci à Alexandre Crisci, et Élisabeth Blanquet du laboratoire SIMaP pour leur aide durant la rédaction de cette thèse, ainsi qu'à la joyeuse bande de thésards de ce labo : Nicolas, Thomas, Adrien, Jérôme, Ludo'.

Cette thèse a été financée par la société Acerde, merci donc à Didier Pique ainsi qu'à Sorana Luca et Arnaud Claudel.

Un grand merci également aux thésards et post-doctorants du labo' NPSC, pour leur aide pour réaliser des caractérisations et leur interprétation : Olivier Landré, Benoît Amstatt, Gabriel Tourbot (mon co-bureau qui m'a supporté durant deux ans), Diane Sam-Giao, Julien Renard, Périne Jaffrennou, Aurélie Pierret, Karine Hestroffer.

Périne et Aurélie m'ont apporté de nombreux résultats en PL, grâce à une collaboration avec l'ONERA (Palaiseau) où j'ai eu le plaisir de réaliser deux courts séjours. Merci à B. Attal-Trétout pour son accueil et l'accès au banc de PL.

Merci enfin à tous ceux du labo' avec qui j'ai pu profiter de Grenoble et de ses (petites) montagnes : Olivier, Miryam (l'inénarrable canadienne du labo'), Sirona, Lise, Lionel, Emmanuel, Diane, Gabriel, Périne ...

Cette thèse est pour mes parents, qui m'ont soutenu durant mes (longues ...) études, et à ma sœur, Claire, pour ses encouragements.

Table des matières

Introduction	1
Diodes électroluminescentes à base de matériaux d'éléments III-N	3
Diodes électroluminescentes ultraviolettes	7
DEL UV-A	8
DEL UV-B, UV-C	8
DEL UV-C et facteurs de mérite	10
1 Semiconducteurs d'éléments III/N	13
1.1 Statistique des semiconducteurs	13
1.1.1 Cas du semiconducteur non-dopé	13
1.1.2 Cas du semiconducteur dopé	14
1.2 Généralités	16
1.2.1 Propriétés cristallographiques	16
Propriétés élastiques	18
Cas d'un alliage ternaire d'AlGa _N (0001) sous contrainte biaxiale	19
Polarité d'un semiconducteur III-N en phase wurtzite	19
Stabilité thermodynamique d'un alliage d'AlGa _N	19
polarisations spontanée et piezoélectrique	21
polarisation spontanée	21
polarisation piezoélectrique	21
polarisation totale d'un alliage ternaire d'AlGa _N	22
1.2.2 Propriétés optiques	22
Propriétés optiques des alliages binaires Ga _N , AlN et InN	23
Indice de réfraction	25
Énergie de bande interdite d'un alliage ternaire d'AlGa _N	25
Énergie de bande interdite et alliages AlGa _N non-uniformes	30
Émission en bord de bande et excitons	30
Masse effective et énergie de liaison pour l'AlGa _N	31
nitrides vs arséniures	32
Effets de dimensionnalité	32
Localisation et exciton	33
Localisation de l'exciton dans un alliage d'AlGa _N	33
Localisation dans des puits quantiques	35
1.2.3 Méthodes de croissance	38
Dépôt en phase vapeur	39
Dépôt par épitaxie par jets moléculaires	39
Modèle de croissance de matériaux nitrides par PA-MBE	42
1.2.4 Modes de croissance en PA-MBE	44
Modes de croissance en hétéroépitaxie	44

	Croissance «step-flow», nucléation 2D et oscillations RHEED	45
	Croissance de couches bidimensionnelles	46
	Croissance des matériaux binaires GaN et AlN	46
	cas du GaN	46
	cas de l'AlN	47
	Croissance de couches d'AlGaIn	48
	Diagramme de croissance pour l'AlGaIn	49
	Alliages ternaires ou quaternaires contenant de l'Indium	49
	InAlGaIn et InGaIn	51
	Compétition cinétique/thermodynamique et application à la croissance auto- assemblée de boîtes quantiques GaN/AlN et de fils quantiques (Al)GaIn	52
	Nucléation	53
	Croissance Stranski-Krastanow de boîtes quantiques GaN dans AlN .	53
2	Croissance de couches d'AlGaIn bidimensionnelles	57
2.1	Contrôle de la teneur en Al d'une couche d'AlGaIn	58
2.2	Croissance de couches d'AlGaIn à faible teneur en Al	59
2.2.1	Substrats utilisés	59
2.2.2	Choix des conditions de croissance	61
2.2.3	Propriétés de photoluminescence	62
2.3	Croissance de couches d'AlGaIn à forte teneur en Al	64
2.3.1	Méthodes de caractérisation et objectif de l'étude	65
	Mesure de la composition par RBS	65
	Comparaison RBS/HRXRD pour l'AlGaIn	65
	Propriétés optiques	66
	Photoluminescence	66
	Indexation des pics de photoluminescence pour l'AlGaIn	66
	Niveaux d'impureté dans l'AlGaIn	68
	Substrats utilisés	68
2.3.2	Influence du rapport de flux métal/azote	69
	Croissance à «haute» température	69
	Étude par diffraction haute résolution de rayons X	69
	Recherche d'un ordre à longue distance	72
	Croissance à «basse» température	75
2.3.3	Propriétés optiques et structurales en fonction de la température de croissance	79
	Morphologie de surface	80
	Étude par RBS/C	82
	Propriétés optiques	83
	Absorption optique	83
	Photoluminescence	85
	Mesures d'efficacités radiatives	88
	Mesure du Stokes-shift	90
	Spectroscopie Raman	90
	Qualité structurale par diffraction X haute résolution	93
2.3.4	Annihilation de positrons et PL résolue en temps	94
	PL résolue en temps	94
	Application à l'étude de couches d'Al _{0,50} Ga _{0,50} N réalisées à T _S = 680 °C, $\frac{\phi_{Al} + \phi_{Ga}}{\phi_N} = 0,9$ et $1,1$	94
	Application à l'étude de couches d'Al _{0,50} Ga _{0,50} N réalisées à $\frac{\phi_{Al} + \phi_{Ga}}{\phi_N} = 1,1$; en fonction de T _S	99

2.4	Étude de la croissance de couches d'AlGa _N à teneur en Al supérieure à 70 %	100
2.4.1	Mesures optiques	100
2.4.2	Analyse HRXRD et mesure de l'état de contrainte	106
2.5	Contrainte et croissance	110
2.5.1	Possible influence de la contrainte sur la croissance	111
	Remarques	112
2.6	Caractérisations optiques de couches d'AlGa _N comprenant entre 50 et 80 % d'Al	112
2.7	Conclusion	113
3	Recuits haute température de couches d'AlGa_N	115
3.1	Étude bibliographique des conditions de recuits	116
3.1.1	Choix de l'atmosphère de recuit	116
3.1.2	Choix de la température de recuit	116
3.1.3	Protection de la surface	116
3.2	Recuit de couche d'AlGa _N	116
3.3	Analyse par diffraction de rayons X de couches minces recuites	117
3.4	État de contrainte avant et après recuit haute température	118
3.4.1	Analyse de l'état de contrainte par Spectroscopie Raman	118
	Généralités sur l'usage de la spectroscopie Raman pour les matériaux III-nitrures	118
	Application au cas de l'AlGa _N à forte concentration en Al	121
	Influence du recuit sur la contrainte	123
3.4.2	Contrainte pour deux stœchiométries différentes et sans recuit <i>ex situ</i>	124
3.5	Influence du recuit sur les propriétés optiques	127
3.5.1	Analyse de la luminescence d'une couche d'AlGa _N sans recuit	128
3.5.2	Influence du recuit sur la localisation de l'exciton	129
3.5.3	Cartographie de PL avant et après recuit	131
	Cartographie de PL avant recuit	132
	Contrainte et distribution spatiale de la luminescence	133
	Cartographie de PL après recuit sous N ₂	138
	Comparaison des cartographies de PL avant et après recuit pour une couche d'Al _{0,5} Ga _{0,5} N	145
3.6	Conclusion	150
4	Hétérostructures à puits quantiques Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N	151
4.1	Puits quantiques GaN dans AlN	152
4.2	Structure à puits quantiques GaN/AlGa _N	152
4.2.1	Barrières d'AlGa _N à faible teneur en Al	152
4.2.2	Barrières d'AlGa _N à forte teneur en Al	153
4.3	Structure à puits quantiques AlGa _N /AlN	154
4.3.1	Influence de la température de croissance	155
	HRXRD	156
	Photoluminescence résolue en température	156
4.3.2	Puits quantique unique AlGa _N /AlN	157
4.4	Structure à puits quantiques AlGa _N /AlGa _N	159
4.4.1	Propriétés optiques de puits quantiques AlGa _N dans AlGa _N	159
	Puits quantique unique AlGa _N /AlGa _N	160
	Étude de l'influence de la température de croissance et de la stœchiométrie	160
	Influence de l'épaisseur du puits pour des croissances à basse température, $\frac{\phi_{III}}{\phi_N} = 1$ (barrière), $\frac{\phi_{III}}{\phi_N} = 1= 0,9$ (puits)	162

Super-réseaux de puits quantiques AlGa _N /AlGa _N	163
4.4.2 Conclusion	166
4.5 Alliages digitaux GaN/AlN	166
4.5.1 Choix des épaisseurs de GaN et d'AlN déposées	167
4.5.2 Choix des conditions de croissance	168
4.5.3 Études optiques et structurales	169
Suivi <i>in situ</i> de l'état de contrainte et de la morphologie par RHEED	169
Influence de la température de croissance sur la relaxation	172
Dépôt Al/N alterné	174
Dépôts Al/N et Ga/N alternés	176
Utilisation du Ga comme surfactant	176
Augmentation de la durée de l'arrêt sous N	178
Croissance «optimisée» d'alliages digitaux GaN/AlN	179
Détermination de la période d'alliages digitaux par DRX et TEM	179
Mesures en DRX de super-réseaux courtes périodes	179
Mesures TEM	182
Propriétés optiques d'un pseudo-alliage Al _{0,60} Ga _{0,40} N	184
4.5.4 Dopage de super-réseaux digitaux	184
4.6 Conclusion	185
5 Boîtes quantiques GaN/AlN	187
5.1 Introduction à la croissance et aux propriétés optiques de boîtes GaN	188
5.1.1 Croissance de boîtes GaN	188
Contrôle de la taille et de la densité de boîtes GaN/AlN (0001)	188
5.1.2 Propriétés optiques de boîtes quantiques GaN	189
5.2 Recuits de boîtes quantiques GaN dans AlN	191
5.2.1 Recuit à 800-1200 °C	192
Stabilité du super-réseau envers des recuits à 1000-1200 °C	197
Analyse DRX de l'effet d'un recuit à 1100 °C sur un super-réseau BQs GaN/AlN	198
5.2.2 Recuits à 1300 °C	201
5.2.3 Recuits à 1500-1750 °C	205
Photoluminescence à $\lambda_{excitation} = 193$ nm et 244 nm	205
Diffraction X de super-réseaux avant et après recuit	210
Diffraction anormale sur un super-réseau de boîtes quantiques GaN/AlN	
avant et après recuit à 1522 °C	211
5.3 Conclusion	215
Conclusion et perspectives	217
Publications et communications	219
A HR-XRD et Graphes de Williamson-Hall	221
A.1 Diffraction haute résolution de rayons X, HRXRD	221
A.2 Méthode de Williamson-Hall	221
A.2.1 Cas de l'AlGa _N plan c	223
B Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford, «RBS»	225
B.1 Principes Généraux	225
B.1.1 Spectre RBS dans le cas de l'AlGa _N	227
B.2 Canalisation, RBS/C	227

C	RHEED	231
C.1	Suivi <i>in situ</i> du paramètre de maille	233
D	Règles de sélection Raman	235
D.1	Modes actifs Raman pour une structure wurtzite	235
D.2	Modes actifs Raman pour une structure saphir	236
E	Élargissement des raies de luminescence pour des alliages homogènes	237
F	Principales propriétés physiques pour le GaN, l'AlN et l'Al₂O₃	239
G	Diffraction de rayons X anormale	241
G.1	Cartographies MAD de l'espace réciproque	241
G.2	Mesures DAFS de structure fine en condition de diffraction	242
H	Dopage n et p de couches d'AlGaIn et de GaN	243
H.1	Dopage d'une couche de GaN	243
H.2	Dopage d'une couche d'AlGaIn	244
	Bibliographie	245

Introduction

UN DES DOMAINES D'APPLICATION des semiconducteurs III-nitrides est l'émission de lumière que ce soit sous forme d'émission spontanée (dispositifs de diodes électroluminescentes) ou stimulée (diodes lasers). En effet, les matériaux nitrides (GaN, AlN, InN ou encore BN) et leurs alliages ternaires ou quaternaires permettent de couvrir une gamme continue de longueur d'onde allant de l'infrarouge proche à l'ultraviolet lointain. Depuis le début des années 2000, un des objectifs est la réalisation de dispositifs émettant dans l'ultraviolet lointain. Cela impose l'utilisation d'alliages ternaires d'AlGaIn comportant une forte teneur en Al, allant même jusqu'à des dispositifs «ultimes» comportant 100 % d'Al. Toutefois, à de telles longueurs d'onde, le rendement des dispositifs est faible du fait des difficultés liées à la partie technologique (extraction de lumière par exemple) mais aussi intrinsèques au matériau AlGaIn utilisé comme brique de base (difficulté du dopage, défauts du matériau créés durant la croissance...). Une présentation rapide du développement des diodes électroluminescentes III-N est donnée en deuxième partie du chapitre **Introduction**, tandis que les propriétés structurales et optiques du GaN, de l'AlN et surtout de l'AlGaIn sont présentées dans le **chapitre 1**.

Toutes les structures présentées dans ce manuscrit ont été élaborées par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma d'azote. Bien qu'*a priori* peu adaptée à une production industrielle (vitesse de croissance lente, maintenance complexe), cette technique permet entre autres un excellent contrôle des épaisseurs déposées, de limiter l'incorporation d'impuretés (croissance sous ultra-vide), de s'affranchir de toute réaction parasite entre constituants en amont du substrat (régime moléculaire), de réaliser aisément des hétérostructures 2D ou 3D, et est donc globalement un outil adapté pour les études de recherche fondamentale sur les semiconducteurs. Les matériaux réalisés ont ensuite été caractérisés structuralement et optiquement : microscopies à force atomique, électroniques à balayage et en transmission ; diffraction de rayons X de laboratoire et sous rayonnement synchrotron, d'électrons *in situ* durant la croissance ; spectrométrie Rutherford ; cathodoluminescence, photoluminescence (résolue en temps, spatialement et en température) ; spectroscopie Raman. Quelques mesures électriques ont également été réalisées. Certaines de ces techniques sont présentées en annexes (**annexes A, B, C, D, E, G**) et également au cours du texte. Un rappel des principaux paramètres du GaN, de l'AlN et du saphir est présenté en **annexe F**.

L'objectif de ce manuscrit est l'étude de la partie émettrice de lumière de diodes électroluminescentes émettant à des longueurs d'onde sub-300 nm. Une part importante est donc dédiée à l'étude de la croissance par épitaxie par jets moléculaires et des propriétés structurales et optiques de couches minces d'AlGaIn. Cette étude s'est en particulier focalisée sur les particularités associées à de fortes teneurs en Al, typiquement entre 40 et 80 % (**chapitre 2**). Pour l'émission de lumière au sein des dispositifs, il est possible d'injecter les porteurs de charges (électrons et trous) soit directement dans une telle couche 2D soit dans des hétérostructures (empilements) de type puits quantiques. Nous avons donc tenté d'appliquer les résultats obtenus sur des couches épaisses d'AlGaIn à la croissance de puits quantiques. Plusieurs types d'hétérostructures (Al,Ga)N/(Al,Ga)N ont été réalisées et une étude a aussi été menée sur la réalisation d'alliages digitaux AlGaIn à base de super-réseaux courtes périodes GaN/AlN (**chapitre 4**). Afin d'améliorer encore les propriétés optiques de dispositifs fonctionnant à température ambiante, il est également possible de réaliser des hétérostructures offrant un confinement tridimensionnel des porteurs de charge dans des insertions de dimensions nanométriques

(boîtes quantiques). Il est ainsi possible de faire croître des boîtes quantiques GaN dans AlN de très petites dimensions (hautes d'environ un nanomètre) émettant proche des 300 nm. Afin de diminuer encore la longueur d'onde d'émission, nous nous sommes également intéressés aux potentialités d'un recuit à haute température sur des super-réseaux de boîtes quantiques GaN dans AlN (interdiffusion Ga/Al, réduction de la taille des boîtes, diminution de la densité de défauts ...) (**chapitre 5**). Des recuits ont également été effectués sur des couches 2D d'AlGaIn afin d'en étudier les éventuels effets sur l'homogénéité et l'état de contrainte de ces couches (**chapitre 3**).

Diodes électroluminescentes à base de matériaux d'éléments III-N

Diodes électroluminescentes ultraviolettes	7
DEL UV-A	8
DEL UV-B, UV-C	8
DEL UV-C et facteurs de mérite	10

PLUS qu'une variation exotique au sein de la famille des semiconducteurs III-V, avec à leur tête les composés arseniures (le duo puits quantique GaAs dans une matrice AlGaAs est ainsi souvent cité comme système modèle), les matériaux III-N ont gagné, grâce à leurs propriétés opto-électroniques, tous les domaines d'application des semiconducteurs. Parmi les applications des semiconducteurs nitrures, on peut distinguer, outre celles relevant du champ de la recherche fondamentale : les dispositifs émetteurs de lumière tels que diodes électroluminescentes (DEL), diodes lasers, lasers à cascade quantique, ceux de transport d'électrons (HEMT, «High Electron Mobility Transistor») mais aussi le photovoltaïque, ou encore les capteurs (MEMS, «MicroElectroMechanical Systems»). Bien que leur synthèse ait débuté dès le début du XX^{ième} siècle, c'est au début des années 1990 qu'ils commencèrent à occuper le devant de la scène grâce à la réalisation de dispositifs émetteurs de lumière permettant en particulier le stockage optique. Ainsi, bien que du GaN de bonne qualité ait été synthétisé dès 1975, c'est assurément avec le succès de la diode bleue en 1990 que la recherche sur les nitrures prend son envol (figure 1).[Aka07]

Si on adopte un point de vue plus général, il est à noter que les matériaux nitrures sont à englober dans la grande famille des céramiques, matériaux dont le champ d'application est particulièrement vaste de par leurs propriétés électriques, mécaniques, optiques. . . [RC10] Parmi la multitude de céramiques existantes, allant de la terre cuite aux matériaux supra-conducteurs,¹ certaines sont davantage d'intérêt lorsque l'on s'intéresse aux semiconducteurs nitrures. En particulier, on citera :

- le saphir (Al_2O_3) et le carbure de silicium (SiC), souvent utilisés comme substrats pour la croissance de nitrures d'éléments III,
- l'oxyde de zinc (ZnO) dont l'énergie de bande interdite $E_g = 3,4$ eV en fait un concurrent de taille du nitrure de gallium (GaN, $E_g = 3,45$ eV) pour les applications de type diode,
- le nitrure de bore (BN), qui occupe lui même une place particulière au sein des semiconducteurs nitrures III-N, due à ses propriétés électroniques.

Pour un bref aperçu des propriétés physiques et électroniques des semiconducteurs à grand gap SiC, GaN, AlN et ZnO on pourra consulter [Yak06]. Une caractéristique importante des nitrures

1. la définition d'un matériau céramique est assez ouverte puisqu'est défini comme tel un matériau ayant un corps vitrifié ou non-vitrifié, de structure cristalline ou partiellement cristalline ou de verre produit à partir de substances essentiellement inorganiques ou non-métalliques.

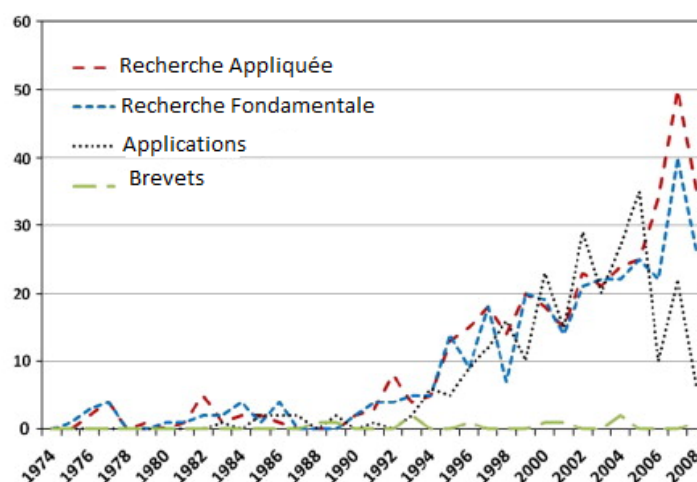


FIGURE 1 – Évolution d'indicateurs se référant à la diode électroluminescente bleue (In)GaN. On observe bien un pallier entre 1975 et 1990 puis le saut technologique correspondant aux premières diodes bleues. D'après [JMS11].

d'éléments III ($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$) est leur domaine potentiel d'émission de lumière, correspondant à leur énergie de bande interdite. Celui-ci couvre en effet une gamme particulièrement large allant de l'UV-C à l'infrarouge. Cela englobe donc l'intégralité du spectre visible, en utilisant des nuances de l'alliage InGaN. De plus, l'utilisation d'AlGaIn permet de couvrir les longueurs d'onde sub-280 nm jusqu'à 210 nm, gamme particulièrement intéressante pour les dispositifs de stérilisation ou de purification. En effet, comme représenté figure 2, ces longueurs d'onde ne sont pas présentes naturellement sur la surface terrestre car absorbées par l'atmosphère ; il n'y donc pas eu de tolérance particulière développée chez les bactéries et micro-organismes.² Concernant le domaine de l'émission de lumière à l'état solide, le développement des diodes électroluminescentes s'est donc véritablement fait dans deux «directions», à partir de l'émission à des longueurs d'onde dans le bleu (440 nm), réalisée fin 1992.[NSM93] D'une part vers l'ultraviolet profond et d'autre part vers le visible et l'émission de lumière blanche, qui assure d'importants débouchés commerciaux (éclairage public en particulier).

La réalisation d'une diode nitrure s'est faite grâce à une série de percées réalisées successivement :

- croissance de couches tampons («buffer») à basse température permettant de réduire la densité de dislocations avant une reprise de croissance haute température,
- contrôle du dopage p grâce à l'utilisation du Mg, suivi d'un recuit haute température sous atmosphère contrôlée permettant son activation.

Le développement de la recherche sur les semiconducteurs III-N a été véritablement impulsé par la perspective de réaliser des dispositifs émetteurs de lumière (DEL et diodes lasers) dans une vaste gamme de longueurs d'onde, pour certaines inaccessibles via d'autres semiconducteurs. Pour s'en convaincre, il suffit de se référer aux premiers articles de revue qui, dès la fin années 1990, insistent sur ce point.[PB97][MSM95][OF98] Pour l'anecdote, le gap du nitrure d'indium était alors estimé à 1,9 eV, ce qui était plutôt haut pour des applications dans l'infra-rouge. Lorsque la croissance InN fût mieux maîtrisée, il sera placé à 0,7 eV.³ Ainsi jusqu'aux années 1990, l'étude des matériaux nitrures était assez exotique et de peu d'intérêt pour l'optoélectronique. La réalisation de diodes à base de GaN

2. Cette affirmation doit toutefois être relativisée : il existait déjà des cellules avant l'apparition d'une couche d'atmosphère opaque aux UV-C. L'efficacité de l'irradiation aux UV-C dans la destruction des bactéries, virus, levures et champignons est donc plus à rechercher du côté d'une forte absorption de l'ADN à ces longueurs d'onde. L'efficacité des lampes au mercure est donc due à leur forte puissance lumineuse, motif de la recherche de fortes puissances grâce à des dispositifs d'émission de lumière à l'état solide à base de semi-conducteurs.[Cle06]

3. La détermination du gap de l'InN est toujours sujette à débat : la valeur de 0,7 eV n'est pas attribuée par tous les auteurs à une mesure du gap fondamental de l'InN. (cf. la polémique dans Physical Review Letters entre Shubina *et al.* et Bechstedt *et al.* [SIJ⁺04b][BFAG04][SIJ⁺04a])

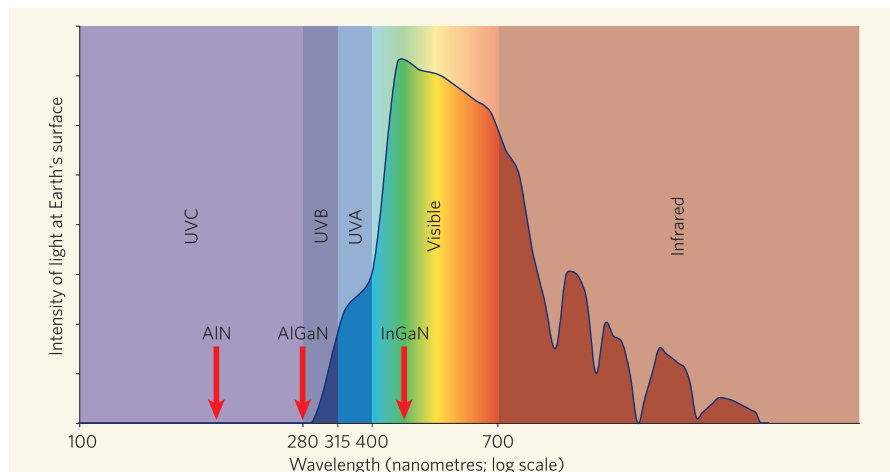


FIGURE 2 – Courbe indicative de l'intensité lumineuse sur la surface terrestre pour des longueurs d'onde allant de 100 nm jusqu'à l'infrarouge. Sont également signalées quelques longueurs d'onde typiques de diodes électroluminescentes à base de matériaux nitrures (AlN, AlGaIn et InGaIn).[Kha06]

à ouvert tout un champ d'applications commerciales, et c'est pourquoi aujourd'hui la recherche sur ces matériaux est fortement dirigée vers le marché (le récurrent «driven by applications» en préambule des publications sur les matériaux nitrures).[DG02]

Une grande famille d'applications pour les semiconducteurs III-N est donc celle des dispositifs émetteurs de lumière dans l'UV proche et moyen (diodes électroluminescentes et diodes lasers). Un bref aperçu historique pour les matériaux nitrures, réalisé d'après la référence [JWNO00] est donné figure 3. Depuis la réalisation par S. Nakamura de dispositifs à base de GaN et d'InGaIn émettant dans le bleu, un axe majeur de recherche a été d'étendre la gamme d'émission vers l'UV. Pour cela, il a fallu passer à des couches contenant de l'AlGaIn, d'abord pour le matériau barrière puis pour l'ensemble de la zone active. En 2006, une diode UV a été réalisée émettant à 210 nm (quasi à la longueur d'onde de l'AlN massif), certes de puissance, d'efficacité et de durée de vie très limitées.[TKM06] Sa structure utilise pour la zone active uniquement de l'AlN sous forme de jonction p-i-n (structure AlN-p/AlN intrinsèque/AlN-n, figure 4). Cet article est fréquemment cité comme exemple de réalisation ultime de diode UV à base de nitrures. Cela permet également d'ores et déjà d'aborder quelques points critiques pour l'obtention d'une diode électroluminescente UV à fort rendement :

1. optimisation du substrat :

Il est très difficile de disposer de substrats massifs d'AlN. Ceci oblige à commencer la croissance sur un autre semiconducteur (généralement du saphir ou du carbure de silicium) de structure cristallographique voisine mais présentant une forte différence de paramètre de maille. Il se forme alors un réseau de dislocations à l'interface pour accommoder la différence de paramètre de maille. Celles-ci agissent comme centres de recombinaison non-radiatifs et par conséquent l'efficacité de la diode s'en trouve affectée.

2. maîtrise du dopage :

En pratique, on dope difficilement p les couches contenant de l'Al (et *a fortiori* de l'AlN) car elles présentent très rapidement de très fortes résistivités.

3. maîtrise du confinement des porteurs dans la zone active :

Le succès des diodes émettant dans le proche UV provient de l'utilisation de puits quantiques d'InGaIn insérés dans des barrières de GaN. Malgré la forte densité de dislocations présente dans ces matériaux, des rendements radiatifs inespérés furent obtenus. Cela provient du confinement des porteurs soit par confinement quantique dans des puits, soit par la création de centres de localisation via la formation de fluctuations de composition au sein même de l'alliage.

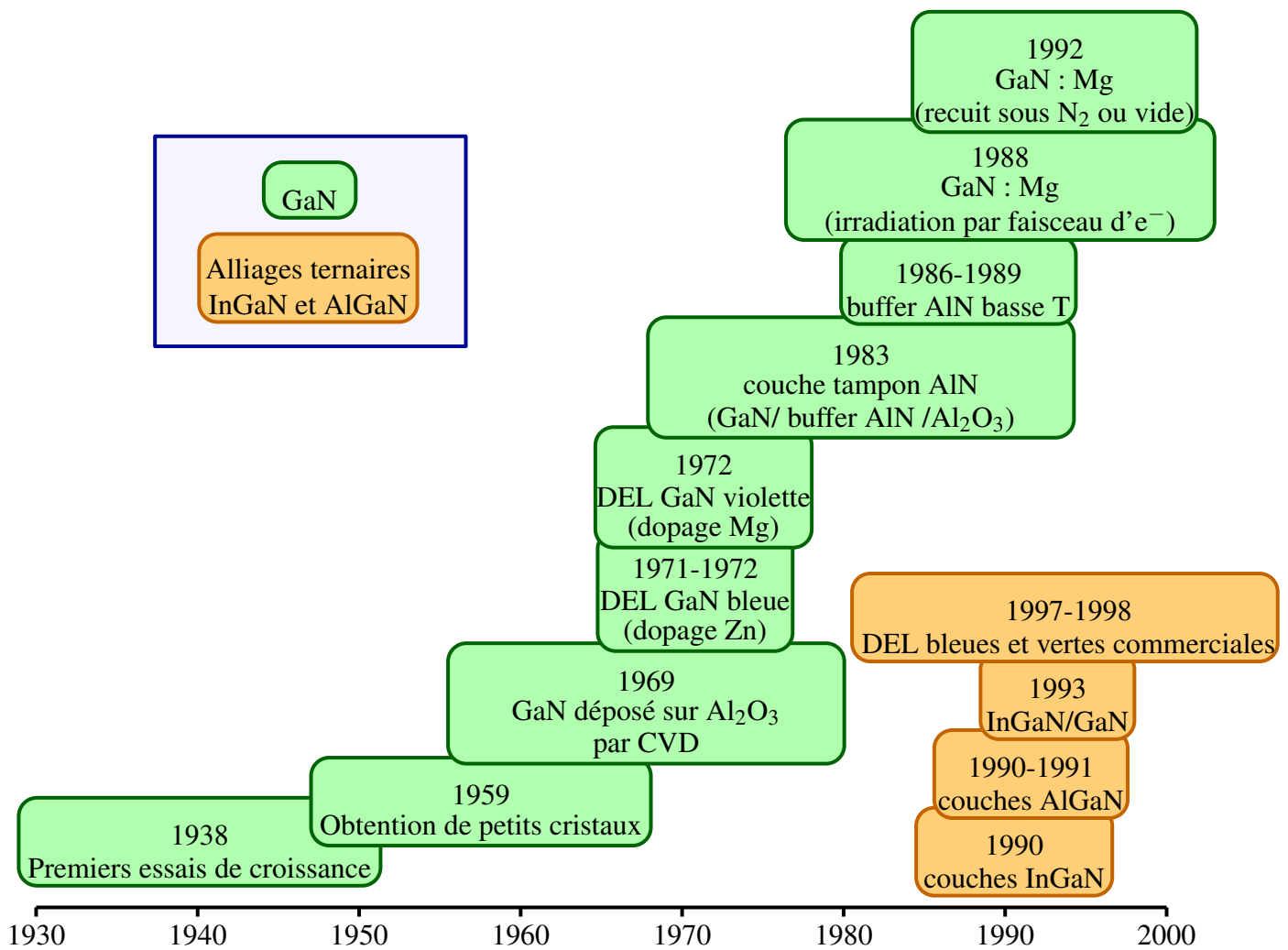


FIGURE 3 – Frise chronologique montrant les différents développements relatifs au GaN depuis les premières synthèses jusqu'aux diodes commerciales. Sont également indiquées quelques dates clés pour les alliages ternaires InGaN et AlGaN. (Les avancées liées aux diodes lasers ne sont pas abordées par soucis de clarté.)

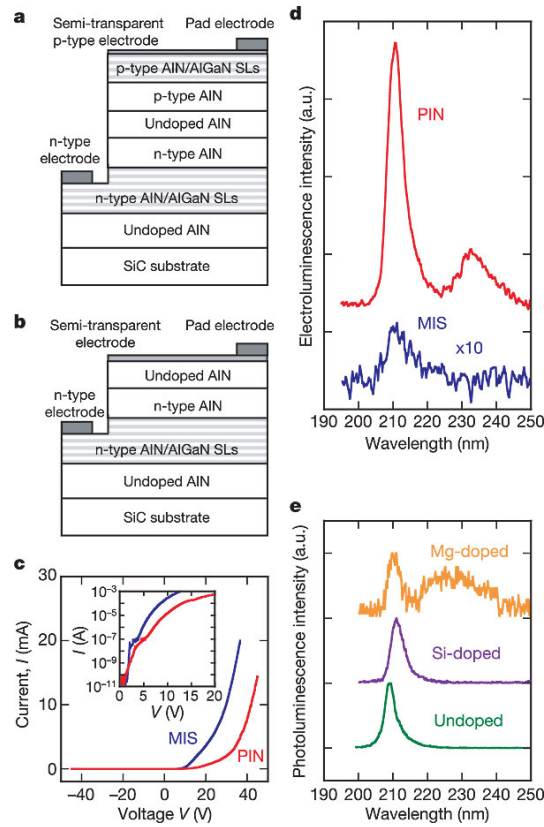


FIGURE 4 – a) Schéma d’une structure DEL p-i-n émettant à 210 nm, d-e) spectre d’électroluminescence correspondant et spectre de photoluminescence de couches d’AlN non dopé et dopé Si et Mg. On peut noter que le spectre pour la couche dopée p (Mg) présente une bande d’impuretés aux alentours de 230 nm d’intensité comparable à celle du pic AlN. Ceci illustre bien la plus faible qualité des couches dopées p dans le cas des matériaux nitrures. D’après [TKM06].

Ce dernier point constitue un élément central du présent manuscrit : la réalisation de nanostructures émettant dans l’UV (en particulier dans l’UV proche et l’UV-C) à base d’Al(Ga)N et présentant des propriétés de localisation excitonique. (Mon travail ne s’intéresse toutefois que de façon très peu exhaustive aux hétérostructures 2D à base de puits quantiques GaN dans AlGaIn émettant dans l’UV-A ou -B.)

Il est intéressant de souligner que le développement des diodes nitrures est principalement dû à un «heureux hasard» : l’observation d’une forte émission lumineuse dans des matériaux dont la synthèse ainsi que le dopage sont difficiles. Ainsi, la densité usuelle de dislocations pour des couches 2D de nitrures est de 10^7 - 10^{10} .cm⁻², 100 000 fois plus élevée que celle observée pour d’autres semiconducteurs. Au vu de la densité de dislocations, centres de recombinaison non-radiatifs, on s’attendrait à des rendements d’émission des plus bas. Toutefois, une propriété intrinsèque des ternaires nitrures est la création, durant la croissance, de zones de confinement quantique pour les porteurs. Ceux-ci permettent de s’affranchir des dislocations et d’avoir une émission intense, même à température ambiante. De part leur intérêt technologique pour la réalisation de diodes ou de diodes lasers, les alliages ternaires d’InGaIn ont ainsi été étudiés intensivement depuis le début des années 2000. Toutefois, il existe moins de travaux sur l’étude de propriétés similaires dans des alliages d’AlGaIn, sans indium.

Développement des diodes électroluminescentes ultraviolettes

La réalisation de diodes électroluminescentes UV s’est faite vers les basses longueurs d’onde, depuis les diodes à base d’InGaIn/GaN en passant par les structures GaN/AlGaIn, puis AlGaIn/AlGaIn

jusqu'aux diodes ne comprenant plus que de l'AlN. Il est ainsi en principe possible d'émettre sur toute la gamme de longueurs d'onde entre 400 nm (gap de l' $\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$) jusqu'à 210 nm (gap de l'AlN). Pour un tour d'horizon du développement des DEL nitrures émettant dans l'UV, le lecteur pourra se référer au panorama donné par A. Khan *et al.* dans Nature Photonics en 2007.[KBK07]

Toutefois un bref rappel est présenté ci-dessous, afin d'illustrer l'intérêt de l'étude de la croissance par épitaxie assistée plasma de matériaux Ga(Al)N émettant dans cette plage de longueur d'onde. J'ai choisi la présentation «classique» par domaine d'émission UV (UV-A, -B et -C), car elle permet de balayer les matériaux InGaAlN de façon logique (et chronologique). Un historique du développement des diodes ultraviolettes est donné figure 5.

DEL UV-A (320-400nm)

Au-delà de 365 nm, la zone active est composée de puits d'InGaN dont la croissance et les propriétés optiques ont déjà été intensivement étudiées. En dessous de 365 nm (longueur d'onde d'émission du GaN), l'utilisation d'AlGaIn dans la zone active devient inévitable. Toutefois, l'émission au-dessus de 300 nm ne requiert que d'assez faibles concentrations en Al (jusqu'à 25-30 %). Nous verrons, chapitre 1, que pour de telles concentrations la croissance par épitaxie présente peu de différence avec celles d'alliages binaires de GaN ou d'AlN.

DEL UV-B, UV-C (210-300 nm)

L'émission à de telles longueurs d'onde impose l'utilisation d'alliages ternaires (ou quaternaires) contenant de fortes concentrations d'Al.[SG10] Cela a plusieurs conséquences importantes sur la croissance :

1. L'utilisation de substrats d'AlN : le désaccord de paramètre de maille entre alliage d'AlGaIn à forte concentration d'Al et GaN impose d'utiliser des substrats d'AlN. La synthèse de ces derniers est plus délicate, et non encore parfaitement maîtrisée, *a contrario* de celle des substrats GaN utilisés pour de plus grandes longueurs d'onde. Les substrats GaN présentent de plus l'inconvénient d'une très forte absorption de la lumière émise. Ceci est évidemment fortement défavorable dans le cas de dispositifs émettant en face arrière. (L'émission en face avant est possible mais impose des raffinements technologiques pour la prise de contact sur celle-ci.)
2. Maîtrise des qualités structurales et optiques : la mobilité des atomes d'Al sur le front de croissance est très limitée, comparée à celle du Ga. Ceci reste valide que ce soit pour des croissances par épitaxie en phase vapeur ou par épitaxie par jets moléculaires. Ce point sera davantage développé au cours du chapitre 1.
3. Dopage p et n : les couches d'AlGaIn sont très fortement résistives et il est difficile d'obtenir de bons niveaux de dopage au-delà de 20 % d'Al, en particulier p. En effet, l'énergie d'ionisation du Mg, dopant p le plus courant, atteint plusieurs centaines de meV pour de fortes concentrations en Al.

Un schéma d'une structure typique d'une diode électroluminescente UV-C émettant à 273 nm est présenté figure 6.

L'émission sub-300 nm, et en particulier dans l'UV-C, permet d'atteindre des applications telles que :[SG10][HNF⁺09][Hir10]

- purification (air, eau),
- stérilisation,
- photolithographie,
- détection de particules toxiques,
- stockage optique haute densité,
- éclairage (phosphorescence),

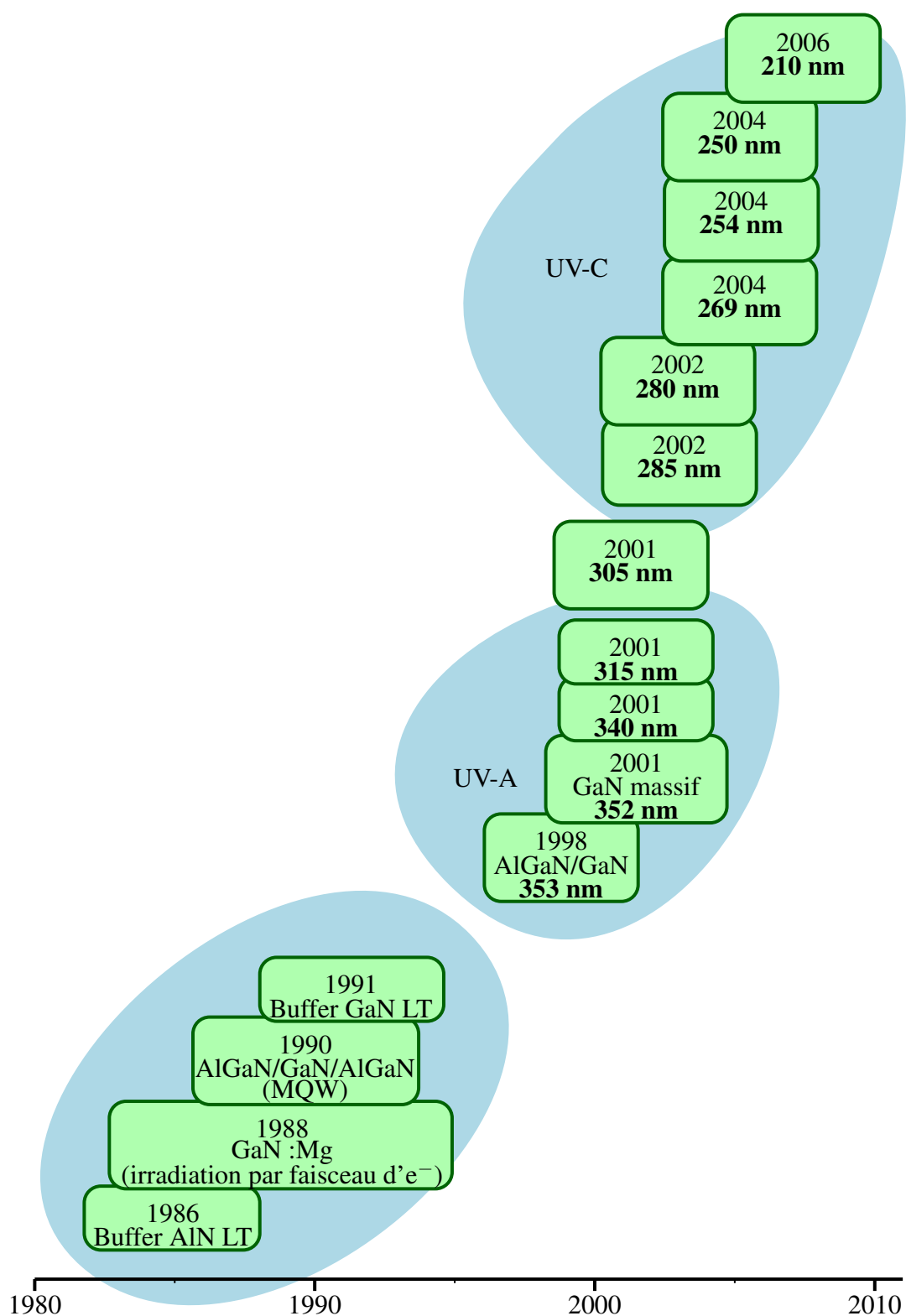
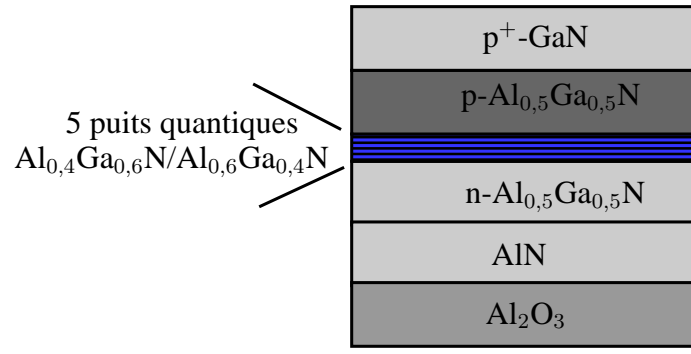


FIGURE 5 – Frise chronologique montrant l'évolution des longueurs d'onde atteintes par les diodes électroluminescentes nitrures dans l'UV, d'après [KBK07].

FIGURE 6 – Schéma d'une DEL nitrure émettant dans l'UV-C.[HMK⁺11]

– recherche bio-médicale ...

DEL émettant dans l'UV lointain et facteurs de mérite

Pour les raisons citées ci-avant, une caractéristique importante des DEL à base de matériaux III-N est la baisse continue de leur rendement lorsque la longueur d'onde d'émission décroît. De manière générale, une mesure de ce rendement est donnée par le ratio η entre puissance électrique injectée et puissance optique en sortie du dispositif (équation 1).

$$\eta = \frac{P_{\text{optique}}}{P_{\text{électrique}}} \quad (1)$$

La puissance optique en sortie est proportionnelle à l'efficacité quantique externe (EQE), *i. e.* au ratio entre le nombre de porteurs injectés et le nombre de photons émis par le dispositif.

$$\eta_{EQE} = \eta_{\text{injection}} \eta_{\text{radiatif}} \eta_{\text{extraction}} \quad (2)$$

En réalité, cette dernière se décompose entre efficacité d'injection électrique $\eta_{\text{injection}}$ décrivant par exemple les pertes par effet Joule au niveau des contacts électriques, l'efficacité de recombinaison radiative η_{radiatif} décrivant le nombre de porteurs se recombinant en émettant effectivement de la lumière, et enfin en efficacité d'extraction de lumière $\eta_{\text{extraction}}$, décrivant la lumière qui sort effectivement du dispositif sans être absorbée à un endroit ou un autre de ce dernier. Les deux premiers termes de l'équation 2 sont généralement regroupés en efficacité quantique interne η_{IQE} décrivant la conversion d'électrons et de trous en photons à l'intérieur du dispositif. La mesure de cette efficacité quantique interne englobe les aspects «matériau» de la diode (optimisation du dopage, de la zone active comportant ou non des puits quantiques, réduction de la densité de dislocations du substrat, gestion de la contrainte dans le matériau, etc). L'efficacité d'extraction relevant quant à elle davantage d'une approche purement technologique du dispositif final (texturation de surface, *packaging*, etc). Un état de l'art en 2011 des efficacité quantiques externes de DEL émettant dans l'UV lointain, l'UV et le proche UV est donné figure 7. On note en particulier que pour des dispositifs émettant dans le visible ($\lambda > 350$ nm) les EQE sont de quelques dizaines de pourcents, elles ne sont au mieux que de quelques pourcents pour des longueurs d'onde inférieures à 300 nm.

Toutefois, cette thèse ayant été en grande partie dévolue à la croissance de matériaux émettant de la lumière UV, c'est véritablement l'efficacité quantique interne qui sera ici le paramètre pertinent.

Si l'on laisse dans un premier temps de côté toute la partie dopage et injection électrique, l'IQE sera alors une mesure de la qualité optique du matériau ainsi que de l'efficacité de nanostructures

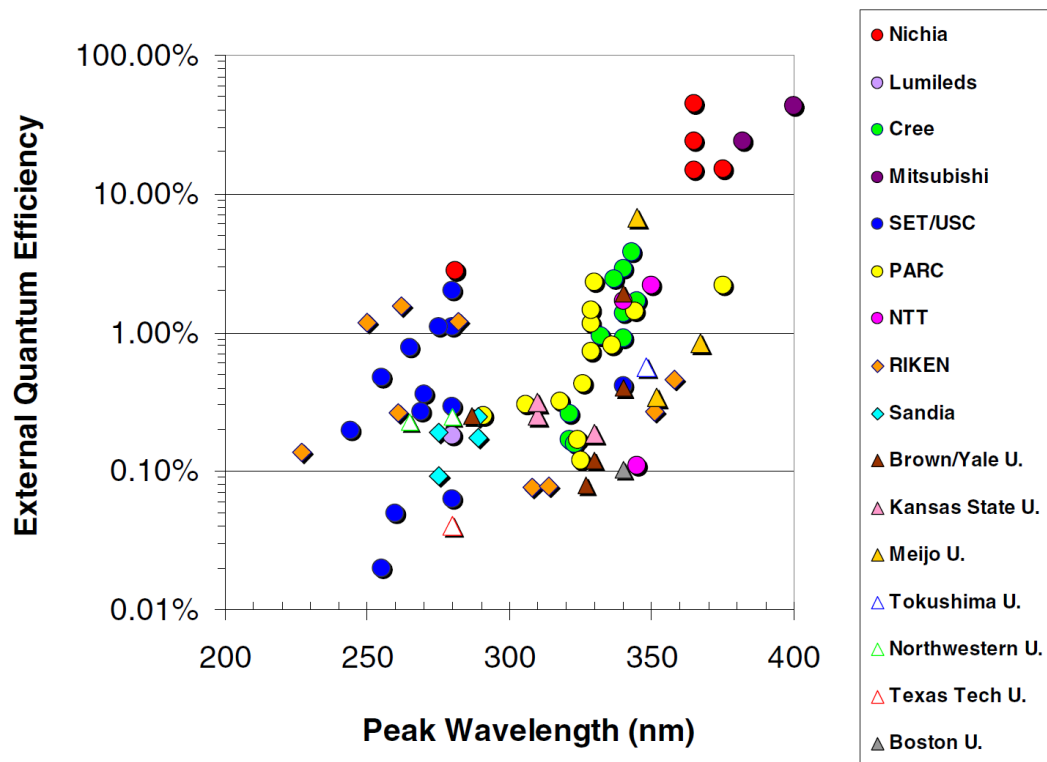


FIGURE 7 – Efficacité quantique externe de DEL émettant à des longueurs d’onde comprises entre 200 et 400 nm. D’après [KKC⁺11].

(puits ou boîtes quantiques) permettant de confiner les porteurs de charges. Généralement, une mesure de l’IQE d’une zone active est donnée par le ratio entre émission de lumière à l’ambiante (300 K) et émission à 5 K. Ce ratio est identifiable à celui entre recombinaison radiative et recombinaison non-radiative. On suppose en effet que le rendement d’émission ne varie pas avec la température (ni la puissance d’excitation), et qu’à basse température les recombinaisons non-radiatives sont inexistantes. À basse température, le rendement est donc de 100 %, puisque tous les électrons et trous conduisent à l’émission de photons. À l’opposé, à température ambiante, les porteurs de charge sont mobiles et peuvent se recombiner non-radiativement (sans émission de photons) sur des défauts. Une manière d’empêcher ces recombinaisons néfastes à l’émission de lumière, est d’introduire de la localisation dans la structure (puits ou boîtes quantiques ou encore centres de localisation intrinsèques au matériau). Comme on peut le voir, cette mesure simpliste de l’IQE sous-entend quelques approximations et présupposés, mais demeure un bon moyen qualitatif de comparer les efficacités de zones actives à émettre de la lumière sous excitation.

Les rendements présentés figure 7 ont été obtenus sur des diodes réalisées pour leur majorité par croissance de type dépôt chimique en phase vapeur d’organométalliques (MOCVD). Il existe peu de dispositifs réalisés à partir de croissance par épitaxie par jets moléculaires (MBE).[LTK⁺10] Les matériaux présentés dans cette thèse ont été réalisés par cette dernière technique, en visant des longueurs d’onde d’émission inférieures à 300 nm. Il a été rapporté en 2009 de forts IQE pour des hétérostructures AlGaIn/AlIn émettant dans l’UV-C, et crues par MBE.[BMZ⁺09] Le choix de la MBE comme technique de croissance n’est donc pas un facteur limitant pour la réalisation d’un dispositif et permet en particulier d’obtenir des zones actives («brique de base» d’une diode) de forte efficacité. De plus, cette technique de croissance offre la possibilité de réaliser des nano-objets, de type boîtes quantiques, présentant de forts rendements d’émission à température ambiante. Au nombre de ses avantages, la MBE permet en particulier un contrôle fin de la taille des boîtes quantiques et donc de leur longueur d’onde d’émission.

C'est dans l'optique de réaliser une diode électroluminescente émettant dans l'UV qu'ont été menés les travaux présentés ci-après. Ces derniers sont en grande partie focalisés sur la croissance et l'étude de structures présentant des propriétés de localisation des porteurs de charge. Trois types de structures ont été étudiées : couches 2D d'AlGa_N à faibles et fortes concentrations en Al présentant éventuellement de la localisation, structures de type puits quantiques (Al,Ga)N/(Al,Ga)N à courtes ou grandes périodes, et enfin boîtes quantiques GaN/AlN.

Chapitre 1

Introduction aux semiconducteurs d'éléments III/N et à leurs hétérostructures

1.1	Statistique des semiconducteurs	13
1.1.1	Cas du semiconducteur non-dopé	13
1.1.2	Cas du semiconducteur dopé	14
1.2	Généralités	16
1.2.1	Propriétés cristallographiques	16
1.2.2	Propriétés optiques	22
1.2.3	Méthodes de croissance	38
1.2.4	Modes de croissance en PA-MBE	44

1.1 Statistique des semiconducteurs

LES matériaux semiconducteurs sont des cristaux, caractérisés par l'existence d'un gap E_g dans leur diagramme de bande (figure 1.1). Les électrons et les trous seront donc séparés entre bande de conduction et bande de valence, et le gap correspondra à la bande d'énergie leur étant interdite car ne comportant aucun niveau (hors défauts) susceptible d'être peuplé. Le peuplement de ces bandes sera décrit par une statistique de Fermi-Dirac, donc adaptée au caractère fermionique (spin demi-entier) des porteurs de charge. Généralement, la différenciation entre matériaux semi-conducteurs et matériaux isolants se fait en considérant l'étendue en énergie du gap. De fortes valeurs de bandes interdites sont caractéristiques d'un matériau isolant, ne possédant aucun électron dans sa bande de conduction. Pour de plus faibles valeurs de gap, les bandes de conduction et de valence sont peuplées et on parle de matériaux semi-conducteurs. Toutefois, le cas des matériaux nitrures est particulier dans la mesure où les énergies de bande interdite (particulièrement pour le GaN, l'AlN et le BN) sont élevées. Elles mettent ainsi à mal la distinction classique isolant (grand gap, plusieurs eV) /semiconducteur (gap < 1 eV).

On distinguera en particulier l'état du semi-conducteur intrinsèque et le cas extrinsèque, correspondant à un dopage p ou n.

1.1.1 Cas du semiconducteur non-dopé

L'occupation des niveaux d'énergie, pour l'électron, est donnée par la convolution entre densité d'états en énergie, $N(E)$, et probabilité d'occupation, $f(E)$. Le cas du trou, correspondant à une absence d'électron, sera donné par la probabilité $(1-f)$.

Dans le cas d'un matériau massif, donc sans quantification des niveaux d'énergie due aux effets de taille, les densités d'états pour la bande de conduction et la bande de valence en unité de volume et par eV, $N(E)$, sont respectivement données par :

$$N_c \propto m_c^{3/2} \sqrt{E - E_c} \quad (1.1)$$

$$N_v \propto m_v^{3/2} \sqrt{E_v - E} \quad (1.2)$$

m_c et m_v sont les masses effectives de l'électron et du trou. Elles diffèrent du cas de l'électron libre de masse m_0 et lui sont proportionnelles. Il est intéressant de souligner que dans le cas d'un cristal, l'électron et le trou sont donc des particules quasi-libres, qui sont sensibles à la périodicité imposée par le cristal. La masse effective contient donc l'information sur la structure cristalline (elle dépendra par exemple de l'orientation). Le concept de masse effective est ainsi particulièrement puissant puisqu'il contient toute l'information sur la structure de bande à proximité du bas de la bande de conduction et du haut de la bande de valence (point Γ dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct).

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (1.3)$$

L'équation 1.3 montre en outre que la masse effective, m^* , permet de caractériser la courbure d'une bande d'énergie (dans l'espace des vecteurs d'onde \vec{k}) au voisinage de Γ .

Il est donc possible de déterminer la masse effective grâce à l'équation 1.4.

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} \Big|_{\frac{dE(k)}{dk}=0} \quad (1.4)$$

La probabilité d'occupation d'un niveau est donnée quant à elle par :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E - E_F}{k_B T}} \quad (1.5)$$

E_F est le niveau de Fermi et le peuplement des niveaux dépend de l'agitation thermique, introduite par la constante de Boltzmann. Il est à noter que la probabilité de peuplement n'est pas nulle pour des énergies situées dans le gap. Dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque, le niveau de Fermi est proche du milieu de la bande interdite.

Finalement, la densité de porteur par unité de volume est donnée par :

$$n = \int_{E_c}^{+\infty} N_c \cdot f(E) dE \quad (1.6)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} N_v \cdot (1 - f(E)) dE \quad (1.7)$$

1.1.2 Cas du semiconducteur dopé

Dans ce cas, on considère un semiconducteur intrinsèque dans lequel on introduit des impuretés donneuses ou accepteuses d'électron.

Le cas où les impuretés sont de type donneur d'électron correspond au semiconducteur dopé N. La densité d'électrons est alors plus élevée que dans le cas non-dopé (et celle des trous plus faible). Cela a pour effet de décaler le niveau de Fermi vers la bande de conduction (figure 1.2a).

Le cas symétrique correspond au semiconducteur dopé P : la densité de trous augmente et le niveau de Fermi est décalé vers la bande de valence (figure 1.2b)

Pour un traitement plus en détail, se référer au livre «Physics of semiconductor devices» de S. M. Sze.[SN07]

Dans la partie suivante, je présente les caractéristiques des semiconducteurs bâtis à partir d'éléments III-N. Les caractéristiques de la croissance cristalline de ces derniers seront également abordées en détail.

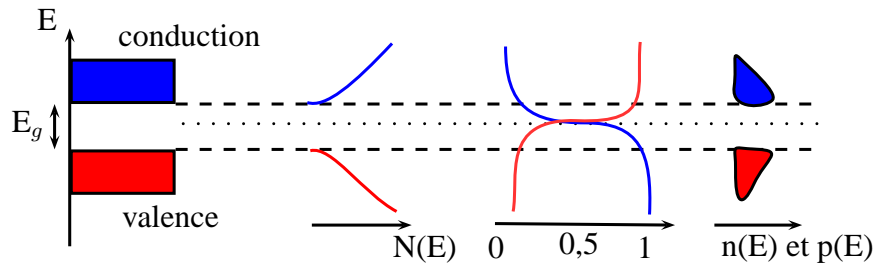


FIGURE 1.1 – Schéma représentant, de gauche à droite : la structure de bande d'un semiconducteur, la densité d'états énergétiques, leur probabilité d'occupation et la densité de trous et d'électron. La ligne en pointillés fins représente le niveau de Fermi.

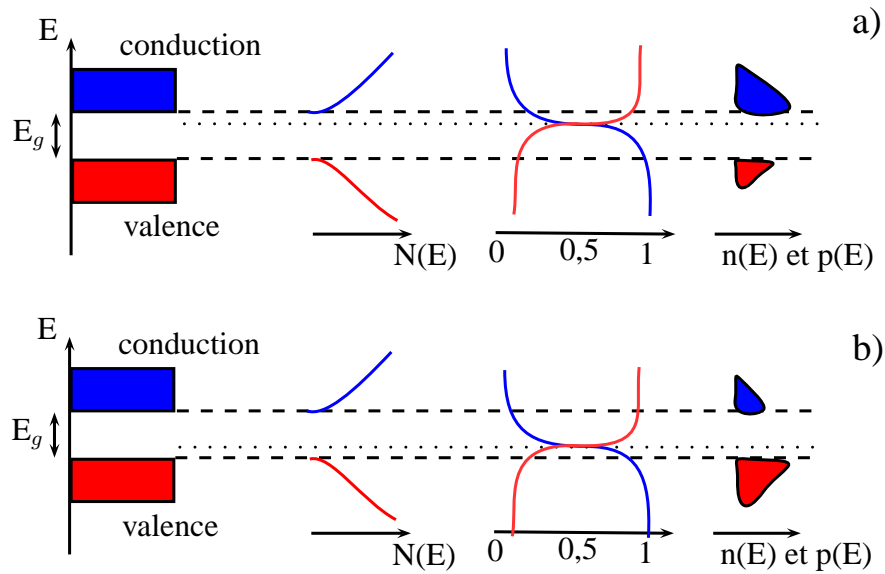


FIGURE 1.2 – Schéma représentant, de gauche à droite : la structure de bande d'un semiconducteur, la densité d'états énergétiques, leur probabilité d'occupation et la densité de trous et d'électron. La ligne en pointillés fins représente le niveau de Fermi. En a) semi-conducteur dopé N et en b) semiconducteur dopé P.

1.2 Généralités sur les composés GaN, AlN et InN ainsi que leurs alliages

DANS cette première partie seront données quelques grandes propriétés optiques et structurales des composés GaN, AlN et InN. Ce dernier ne sera abordé qu'à titre indicatif puisque l'Indium n'a pas été utilisé durant la synthèse des matériaux détaillés par la suite.

La croissance des matériaux nitrures peut avoir lieu selon deux phases cristallographiques : cubique (zinc-blende) ou hexagonale (wurtzite). Celle-ci est stable thermodynamiquement alors que la phase zinc-blende est métastable.¹ Bien que l'orientation zinc-blende présente de nombreux atouts pour l'émission optique, j'aborderai uniquement les propriétés spécifiques à la structure wurtzite. La raison de ce choix est évidente : tous les matériaux crus pour les différentes études présentées ci-après l'ont été en phase wurtzite. Toutefois, on pourra se référer à [OF98] pour un bref aperçu de la croissance et des propriétés des nitrures en phase cubique.

On peut signaler qu'il est possible de rencontrer des inclusions en phase cubique au sein d'une matrice wurtzite, puisque celles-ci sont synonymes de création de fautes d'empilement durant la croissance. On obtient généralement de façon volontaire des nitrures en phase cubique en abaissant la température de croissance utilisée pour la croissance en phase wurtzite, ce qui est équivalent à favoriser un équilibre métastable sans parvenir à franchir le puits de potentiel pour parvenir à la phase thermodynamiquement stable. Dans le même ordre d'idée, les couches cubiques sont généralement obtenues en utilisant de très basses vitesses de croissance (combinées à de basses températures), raison pour laquelle la MBE s'avère particulièrement adaptée pour la synthèse en phase zinc-blende.[OF98]

Les nitrures présentent, de façon générale, des propriétés extrêmement avantageuses pour la réalisation de dispositifs utilisés en «conditions difficiles». Ainsi on cite fréquemment, outre le large domaine spectral accessible : une large conductivité thermique et une grande robustesse les rendant particulièrement intéressant dans des applications destinées à fonctionner à haute température, haute pression ou sous forte sollicitation mécanique.

1.2.1 Propriétés cristallographiques

Les matériaux III-N présentent une phase stable de type wurtzite (symétrie de groupe d'espace $P6_3mc$). Ceci constitue une exception au sein des semi-conducteurs III-V dont la phase la plus aisément synthétisée est la phase zinc-blende (zb), figure 1.4.[YLFZ92] La structure wurtzite (w) est constituée de deux sous-réseaux hexagonaux, comprenant l'un les atomes d'éléments III (cations) et l'autre les atomes d'azote (anions). Les deux sous-réseaux sont décalés selon l'axe \vec{c} d'une valeur (pour une structure wurtzite idéale, *i.e.* non déformée) de $\frac{3}{8}$ de c . Bien qu'elle mette en jeu anions et cations, la liaison entre atomes d'élément III et atomes d'azote est covalente. Toutefois, elle est évidemment également en grande partie ionique car faisant intervenir des cations III^{3+} et des anions N^{3-} . Chaque atome est au centre d'un tétraèdre et forme donc quatre liaisons de type métal-azote. Les paramètres de maille pour AlN, GaN et InN ainsi que la valeur du rapport $\frac{c}{a}$ sont présentés dans le tableau 1.1. Dans tous les cas, la structure réelle du matériau relaxé s'écarte de la structure idéale wurtzite (ratio $\frac{c}{a}$ de 1,633). Par convention, la direction $+\vec{c}$ (ou [0001]) est définie par le sens de la liaison Ga-N. Si celle-ci pointe «vers le haut» par rapport au plan de croissance, alors la croissance se fait selon l'axe [0001]. Un tableau répertoriant les principales propriétés physiques du GaN, de l'AlN et du saphir (substrat courant pour la croissance directe ou la réalisation de pseudo-substrats) est donné annexe F.

1. à l'exception notable du nitrure de bore, qui présente quatre phases stables : wurtzite, hexagonale (structure de type graphite), cubique et rhomboédrique. Le polytype cubique est la phase stable à haute température (la phase hexagonale l'est à pression atmosphérique) alors que la phase wurtzite est métastable.[Jaf08][RTS⁺01]

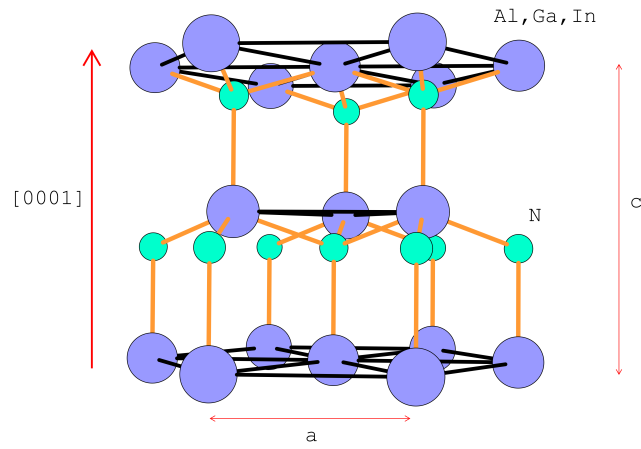


FIGURE 1.3 – Structure wurtzite, le schéma présente également les tétraèdres reliant atomes d'azote et atomes métalliques.

Matériau	a_0 (Å)	c_0 (Å)	c_0/a_0
AlN	3,112	4,98	1,601
GaN	3,189	5,185	1,626
InN	3,54	5,73	1,618

TABLE 1.1 – Valeurs des paramètres de maille (à température ambiante) en phase wurtzite pour AlN, GaN et InN.[VM03]

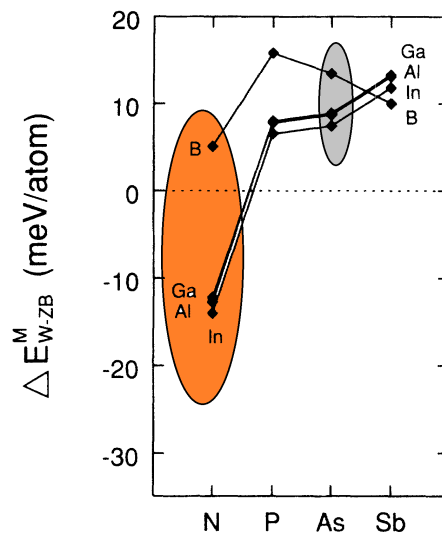


FIGURE 1.4 – Différences d'énergie pour la transition entre phase wurtzite et phase zinc-blende. En grisé, composés arséniques ; en orangé, composés nitrures. D'après [YLFZ92].

La variation du paramètre de maille dans le plan de croissance a , lors d'une croissance le long de l'axe \vec{c} , est donnée par $\Delta a/a$. Pour le GaN et l'AlN, elle est donc de +2,5 %. Une couche pseudomorphique d'un alliage ternaire d'AlGaIn sur le binaire AlN sera donc fortement contrainte (en compression). De plus, les paramètres de maille sont sensibles à la température ; les valeurs des coefficients de dilatation thermique $\Delta a/a$ et $\Delta c/c$ sont donnés dans le tableau 1.3.

La valeur du paramètre de maille (a ou c) d'un alliage d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ relaxé suit une loi (phénoménologique) de Vegard (équations 1.8 et 1.9) :

$$a_0^{\text{AlGaIn}} = x.a_0^{\text{AlN}} + (1-x).a_0^{\text{GaIn}} \quad (1.8)$$

$$c_0^{\text{AlGaIn}} = x.c_0^{\text{AlN}} + (1-x).c_0^{\text{GaIn}} \quad (1.9)$$

Propriétés élastiques

Lors de la croissance d'une couche en hétéroépitaxie sur un substrat, les différences de paramètres de maille vont entraîner la formation de contraintes élastiques dans la couche. En particulier, lors de la croissance de couches d'AlGaIn sur pseudo-substrat d'AlN,² la couche d'AlGaIn va donc être en compression puisqu'elle possède forcément un plus grand paramètre de maille que l'AlN.

La relation contrainte σ -déformation ε pour de faibles déformations est donnée par la loi de Hooke :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (1.10)$$

Les indices i, j, k , et l courent sur x, y , et z . C est le tenseur élastique (matrice 6×6) et, dans le cas d'une symétrie hexagonale (cas de la structure wurtzite), il ne contient que quatre coefficients non nuls indépendants. Afin d'alléger les notations, on utilisera la correspondance $\{xx,yy,zz,yz,zx,xy\} \rightarrow \{1,2,3,4,5,6\}$.

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & & & \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & & & \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & & & \\ & & & c_{44} & & \\ & (0) & & & c_{44} & \\ & & & & & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

Un cas particulier est la contrainte biaxiale lors d'une croissance plan (0001) : on suppose alors que la contrainte est isotrope dans le plan ($\sigma_{11} = \sigma_{22}$) et qu'il n'y a pas de contrainte hors du plan ($\sigma_{33} = 0$).

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{11} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (1.12)$$

Finalement, on trouve donc $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_{xx} = \frac{\Delta a}{a_0}$ et $\varepsilon_3 = -2 \frac{c_{13}}{c_{33}} \varepsilon_{xx} = -\gamma \varepsilon_{xx} = \frac{-2\nu}{1-\nu} = \frac{\Delta c}{c_0}$, avec ν coefficient de Poisson.³[WKB⁺04] Une déformation du cristal dans le plan (selon a) entraîne donc

2. Ce dernier est lui-même contraint par la couche d' Al_2O_3 massif sous-jacente ($a = 4,758 \text{ \AA}$). Même s'il y a relaxation élastique ou plastique des contraintes accumulées à l'interface AlN/ Al_2O_3 , on s'attend à ce que la valeur du paramètre de maille soit différente de celle du matériau massif ($a = 3,112 \text{ \AA}$).

3. γ est souvent noté R (ou r) dans la littérature et est parfois improprement nommé coefficient de Poisson. Dans le cas général d'un système hexagonal, $\nu = \frac{c_{12}}{c_{11}}$.

Coefficients élastiques (GPa)	AlN	GaN	InN
c_{11}	398 ^a , 396 ^b , 356 ^d	396 ^a , 367 ^b , 322 ^d	271 ^a , 223 ^b , 197 ^d
c_{12}	140 ^a , 137 ^b , 118 ^d	144 ^a , 135 ^b , 112 ^d	124 ^a , 115 ^b , 90 ^d
c_{13}	127 ^a , 108 ^b , 94 ^c , 97 ^d	100 ^a , 103 ^b , 68 ^c , 94 ^c , 79 ^d	94 ^a , 92 ^b , 70 ^c , 78 ^d
c_{33}	382 ^a , 373 ^b , 377 ^c , 337 ^d	392 ^a , 405 ^b , 354 ^c , 354 ^d	200 ^a , 224 ^b , 205 ^c , 210 ^d
c_{44}	96 ^a , 116 ^b , 106 ^d	91 ^a , 95 ^b , 83 ^d	46 ^a , 48 ^b , 47 ^d

^a [KLS96]

^b [Wri97]

^c [ZBRF01]

^d [LMJ05]

TABLE 1.2 – Coefficients élastiques (calculés) pour l'AlN, le GaN et l'InN.

une déformation hors du plan (selon c). Une compression (resp. extension) dans le plan est donc synonyme d'une extension (resp. compression) hors du plan.

Cas d'un alliage ternaire d'AlGaIn (0001) sous contrainte biaxiale Dans ce cas, on suppose que la maille de l'AlGaIn se déforme tétraogonalement, en conservant donc la symétrie hexagonale.[ABF⁺97] Dans le cas d'une couche d'AlGaIn plan c, on exprime la contrainte biaxiale en utilisant le formalisme donné ci-dessus, les valeurs des coefficients élastiques étant, généralement, obtenues par interpolation linéaire entre celles du GaN et de l'AlN.[TTS⁺97]

Pour un alliage de composition x, les paramètres de maille a et c dépendent à la fois de la contrainte (déformation) et de la composition. La composition finale x en Al de l'alliage s'obtient en injectant 1.8 et 1.9 dans $\Delta c/c_0 \approx \Delta c/c = -\gamma \Delta a/a_0 \approx -\gamma \Delta a/a$ (équation : 1.13).

$$x = \frac{a(c_0^{GaN} - c) + \gamma c(a_0^{GaN} - a)}{a(c_0^{GaN} - c_0^{AlN}) + \gamma c(a_0^{GaN} - a_0^{AlN})} \quad (1.13)$$

Polarité d'un semiconducteur III-N en phase wurtzite

La structure wurtzite, prise selon la direction \vec{c} , est non centro-symétrique. Les deux directions [0001] et [000 $\bar{1}$] ne sont donc pas équivalentes. En pratique, cela signifie que l'on peut s'attendre à des propriétés, ainsi qu'à des conditions de croissance, différentes selon que le matériau soit orienté selon $+\vec{c}$ ou $-\vec{c}$. Ces deux orientations (ou polarités) sont dénommées respectivement polarité métal (Al, Ga ou In) et polarité N. Il est à souligner que la croissance selon l'une ou l'autre direction ne présage en rien de la terminaison préférentielle de la surface par des atomes de métal ou d'azote. Comme souligné par O. Ambacher dans une revue de 1998,[Amb98] il est intéressant de bien accentuer la différence existant entre une surface *face*-métal ou *face*-azote et une surface *terminée* métal ou azote. La première dénomination correspond aux polarités métal ou azote définies précédemment alors que la seconde décrit la terminaison de la surface par des atomes de métal ou d'azote, indépendamment de sa polarité. En particulier, pour des croissances de matériaux de polarité métal, la surface aura tendance (sous vide) à être terminée par des atomes métalliques.[RN06] Sous flux d'azote atomique (cas de la PA-MBE), la surface sera en revanche recouverte d'une couche d'atomes d'azote.[BD06][MBH⁺09]

Stabilité thermodynamique d'un alliage d'AlGaIn

Est-il possible de faire croître un alliage d'AlGaIn présentant une seule phase (composition) à partir de GaN et d'AlN ?

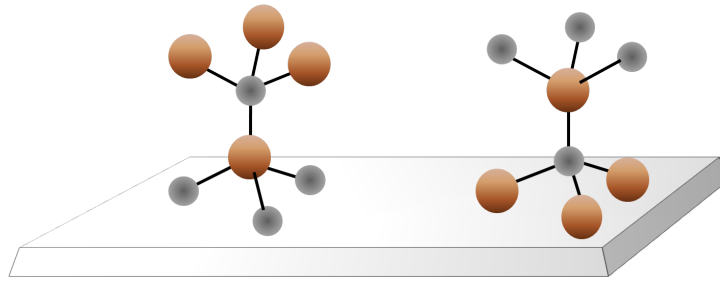


FIGURE 1.5 – Polarités métal (à gauche) et azote (à droite). Les atomes métalliques (Ga, Al, In) sont représentés en rouge, ceux d'azote en gris.

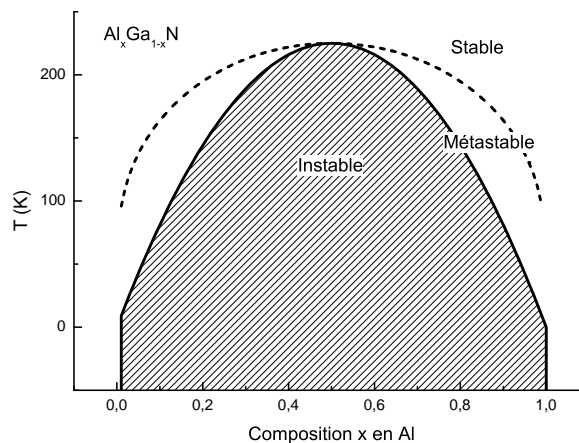


FIGURE 1.6 – Spinodale (traits pleins) et binodale (pointillés) pour l'AlGa_xN.

Je ne traiterai pas ici des cas de l'InGa_xN et de l'InAlN,[WSC⁺10] mais je signalerai à toutes fins utiles que la comparaison InGa_xN/AlGa_xN est délicate. En effet, l'InGa_xN n'est pas miscible sur toute sa gamme de composition et présente de la décomposition spinodale aux températures usuelles de croissance.⁴

Afin de tester la faisabilité de produire un alliage homogène, il est intéressant d'évaluer la stabilité thermodynamique de ce dernier sur toute la plage de compositions. Pour des alliages ternaires, on s'attend à ce que la possibilité de former des couches inhomogènes soit maximale pour des alliages contenant 50 % de l'un des composants. Un alliage homogène d'AlGa_xN est défini comme l'arrangement aléatoire des atomes d'Al et de Ga sur un sous-réseau alors que le second contient uniquement des atomes d'N. Dans le cas d'un alliage d'AlGa_xN, il a été montré qu'il est possible d'obtenir, dans les conditions usuelles de croissance (température de croissance de l'ordre de 700-1000 °C et quelle que soit la technique de croissance), un alliage homogène quelle que soit sa teneur en Al. En effet, la température critique T_c de décomposition spinodale est inférieure à 200 K sur toute la plage de composition.[TYI⁺00][VN00][Vig09] En pratique, cela signifie que la thermodynamique prédit la formation d'un alliage homogène pour toute température supérieures à T_c (figure 1.6).

En MBE, technique de croissance loin de l'équilibre thermodynamique, la séparation de phase peut éventuellement être supprimée (ou provoquée) par la cinétique (diffusion en surface des ad-atomes avant incorporation).

4. décomposition spinodale : séparation de l'alliage en deux composés de compositions différentes. La température critique de décomposition spinodale correspond à la frontière entre phase instable et phase métastable. Le passage entre phase métastable et phase stable correspond à la binodale.

Toutefois, les fortes différences de paramètres de maille a et c entre GaN et AlN ($\Delta a/a = 2,5\%$ et $\Delta c/c = 3,9\%$) sont également susceptibles de produire des phénomènes de séparation de phase induits par la contrainte. Celle-ci s'explique mieux si l'on considère la différence de taille des liaisons Al-N et Ga-N. L'insertion de quelques atomes de Ga (Al) au sein d'une matrice d'AlN (GaN) conduit alors à la présence de larges contraintes internes.[TFS⁺00]

polarisations spontanée et piezoélectrique

Comme indiqué ci-dessus, un semiconducteur est constitué par l'assemblage régulier d'atomes porteurs de charges positives (cations) et négatives (anions). Si celles-ci ne se compensent pas, il y a apparition dans le matériau d'un champ électrique qui va donc polariser le semiconducteur. La polarisation peut être intrinsèque au matériau, on parle alors de polarisation spontanée. Elle peut également apparaître sous contrainte, c'est le cas des polarisations piézoélectriques (lors d'une contrainte mécanique) ou pyroélectrique (contrainte thermique).[BFV97][BKS⁺96] On parle d'ailleurs d'axe de croissance polaire pour des croissances selon \vec{c} .⁵

La polarisation totale d'un matériau est donnée par la somme des polarisations présentes en son sein (on négligera par la suite la polarisation pyroélectrique), \vec{u} étant le vecteur unitaire dirigé selon l'axe $+\vec{c}$:

$$\vec{P} = (P_{spont.} + P_{piezo.})\vec{u} \quad (1.14)$$

polarisation spontanée Pour un matériau nitrure, elle est inhérente à sa structure wurtzite, ne présentant pas de centre de symétrie selon l'axe \vec{c} . Les centres de symétrie des charges positives et négatives ne coïncidant pas, il y a création d'un champ électrique, même en dehors de toute contrainte. De plus, comme évoqué plus haut, la structure wurtzite d'un matériau nitrure est déformée par rapport au cas idéal (cf. tableau 1.1). Cet état de fait est dû à la dissymétrie des liaisons le long de l'axe \vec{c} et selon le plan c . Cette contrainte mécanique est intrinsèque à la structure du matériau et n'implique donc pas de contrainte extérieure. Enfin, la polarisation spontanée ainsi créée est dirigée dans le même sens que l'axe $-\vec{c}$. Soulignons enfin que la polarisation spontanée est plus forte dans AlN que dans GaN (cf. tableau 1.3).

polarisation piezoélectrique À la polarisation spontanée peut s'ajouter une polarisation due à la contrainte mécanique. Celle-ci peut être le résultat de la différence de paramètre de maille avec le matériau sous-jacent (substrat). C'est le cas par exemple lors de la croissance d'AlN sur GaN ($\delta a/a = -2,5\%$) ou de GaN sur AlN ($\delta a/a = +2,5\%$) (cf. paragraphe 1.2.1). La contrainte peut donc être positive ou négative suivant si le matériau est contraint en compression ou en extension. La polarisation peut donc être orientée suivant $+\vec{c}$ ou $-\vec{c}$, respectivement. La polarité de la polarisation piezoélectrique peut être calculée grâce aux coefficients piezoélectriques e_{33} et e_{31} donnés table 1.3. La contrainte subie par la couche est donnée par :

$$\epsilon_z = \frac{c - c_0}{c_0} \text{ et } \epsilon_{xx \text{ ou } yy} = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (1.15)$$

Finalement, la polarisation piezoélectrique dans le cas d'une compression biaxiale s'obtient par :⁶

$$\vec{P}_{piezo.} = (e_{33}\epsilon_z + 2e_{31}\epsilon_{xx \text{ ou } yy})\vec{u} \quad (1.16)$$

5. pour se dispenser totalement ou en partie de la polarisation, il est également possible de réaliser la croissance selon d'autres axes de la structure wurtzite : croissance sur les plans $(10\bar{1}0)$ ou $(11\bar{2}0)$ pour des croissances non-polaires ou combinaisons de ces derniers et du plan (0001) pour des croissances semi-polaires.

6. On suppose également la contrainte isotrope selon x et y

	AlN	GaN	InN
Coefficient d'expansion thermique (K^{-1})			
selon a_0	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$5,59 \cdot 10^{-6}$	$4,10^{-6}$
selon c_0	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$7,75 \cdot 10^{-6}$	
Polarisation spontanée ($C.m^{-2}$)	-0,081	-0,029	-0,032
Polarisation piezo-électrique ($C.m^{-2}$)			
e_{33} ($C.m^{-2}$)	1,46	0,73	0,97
e_{31} ($C.m^{-2}$)	-0,6	-0,49	-0,57

TABLE 1.3 – Valeurs des paramètres de polarisation (calculés, d'après [BFV97]) et d'expansion thermique à 300 K en phase wurtzite pour AlN, GaN et InN.

Ces deux polarisations (spontanée et piezoélectrique) vont induire une déformation de la structure de bande pour des hétérostructures cruent suivant l'axe \vec{c} . Il en résultera un décalage de l'émission optique ainsi qu'une diminution du recouvrement des fonctions d'onde électron-trou (effet Stark confiné quantique). Toutefois, pour des raisons détaillées par la suite, ce dernier effet est marginal dans le cas de ternaires AlGaIn à cause d'effets de localisation des porteurs de charge.

polarisation totale d'un alliage ternaire d'AlGaIn Dans le cas d'un alliage ternaire d'AlGaIn, la polarisation n'est pas donnée par une loi de Vegard entre polarisation totale du GaN et polarisation totale de l'AlN. En particulier, il a été montré que la polarisation spontanée de l'AlGaIn n'est pas linéaire avec la composition, mais demeure néanmoins négative⁷ sur toute la plage de compositions.[BF02]. De plus, la polarisation piezoélectrique d'un binaire GaN ou AlN n'étant pas linéaire avec la contrainte, il n'est pas attendu à ce que celle d'un alliage d'AlGaIn le soit. Toujours quant à la polarisation piezoélectrique, elle dépend de l'état de contrainte de l'AlGaIn.⁸ Je traiterai uniquement des cas d'une couche en compression ou en expansion biaxiales.⁹ Ces deux cas correspondent respectivement à une couche d'AlGaIn contrainte sur de l'AlN ou du GaN relaxés. Dans le premier cas, la polarisation piezoélectrique est toujours positive et peut même annuler la polarisation spontanée pour un alliage à 50 % d'Al.[DLLX08] Dans le second cas, la polarisation piézo-électrique est toujours négative et vient donc s'ajouter à la polarisation spontanée.[BF02][DLLX08].

1.2.2 Propriétés optiques

Ainsi qu'abordé dans la partie introductive, les semiconducteurs nitrures couvrent une large gamme de bande interdite, allant de 0,7 eV (1770 nm) pour l'InN à 6,2 eV (200 nm) pour l'AlN. En particulier, c'est une propriété assez unique dans le domaine des semiconducteurs que d'arriver à couvrir une si grande plage de longueur d'onde dans l'UV. Par exemple, alors que la synthèse et la réalisation de dispositifs à base de semiconducteurs à atteint un assez haut niveau de raffinement technologique avec la réalisation d'hétérostructures complexes, la diode UV AlN émettant à 210 nm en 2006 marque la plus petite longueur d'onde atteinte par une DEL à semiconducteur. Ceci malgré le fait que la structure utilisée est finalement assez basique, puisqu'il s'agit d'une simple jonction p-i-n. Les valeurs élevées des énergies de bande interdite des nitrures peuvent s'expliquer qualitativement si l'on consi-

7. négative signifiant que le vecteur polarisation est dirigé selon $-\vec{c}$.

8. On peut *a priori* supposer que la variation de la polarisation piezoélectrique en fonction de la composition est bien reproduite en considérant une interpolation linéaire (loi de Vegard) entre polarisations piézoélectriques du GaN et de l'AlN. Toutefois, ces deux dernières n'étant pas linéaires avec la contrainte, la polarisation piezoélectrique de l'AlGaIn ne l'est pas non plus puisque changer la composition revient à modifier l'état de contrainte.

9. la compression biaxiale correspond au cas où le paramètre de maille dans le plan de croissance a est contraint selon x et y alors qu'une compression uniaxiale correspond au cas où seule une direction est contrainte, par exemple c selon z .

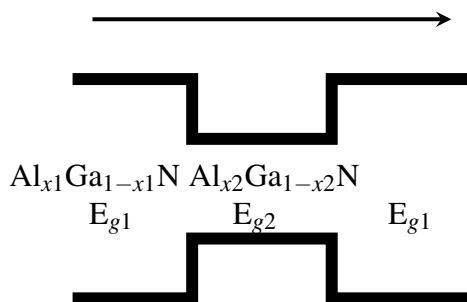


FIGURE 1.7 – Schéma d'une structure zone active d'énergie de bande interdite E_{g2} au sein d'un matériau barrière d'énergie E_{g1} , avec $E_{g1} > E_{g2}$. Dans le cas d'une structure AlGaN/AlGaN, il en résulte $x_1 > x_2$. La flèche indique la direction de croissance.

dère la taille des liaisons inter-atomiques. Du fait de la faible taille des atomes d'azote,¹⁰ les liaisons des composés III-N sont donc assez petites, comparées par exemple à celles des composés III-V arséniures. Cela a pour conséquence «d'ouvrir» le gap, pour s'en convaincre on pourra se référer à la figure 1.8 présentant l'évolution du gap en fonction du paramètre de maille pour des semiconducteurs IV-IV, III-V et II-VI. On comprend alors mieux pour quelle raison l'AlN (distance Al-N : 1,87 Å), le wBN en phase wurtzite (B-N : 1,555 Å) et le cBN en phase cubique (B-N : 1,565 Å) présentent respectivement des énergies de bande interdite, particulièrement élevées, de 6,2 eV, 5,5 eV et 6,4 eV. L'approche présentée ci-dessus peut également être menée en considérant la balance entre liaison ionique et liaison covalente. Ainsi plus le semiconducteur est ionique plus le gap aura tendance à s'ouvrir. C'est en particulier le cas des composés III-N, comparé aux composés «classiques» III-V plus fortement covalents.^{11, 12}

L'utilisation d'alliages ternaires permet donc d'ajuster (de «tuner») les propriétés optiques (et structurales) en ajustant le ratio des différents constituants binaires. Cela permet en particulier de réaliser des hétérostructures zone active/barrière en utilisant des alliages de compositions différentes. Le schéma de bande d'une hétérostructure AlGaN/AlGaN est présenté figure 1.7, dans un cas idéal *i.e.* sans déformation des bandes due à la polarisation.

Dans cette partie, on s'intéressera en particulier aux propriétés électroniques et optiques de l'alliage (Al, Ga)N sur toute la plage de compositions. Le problème de la détermination de l'énergie de bande interdite pour un alliage de composition donnée sera abordé en détail. De plus, un aperçu des effets de dimensionnalité sur les propriétés optiques de tels alliages sera également proposé.

Propriétés optiques des alliages binaires GaN, AlN et InN

GaN, AlN et InN présentent une énergie de bande interdite directe, ce qui est une différence notable comparée aux semiconducteurs III-V (hors nitrures). Les valeurs des énergies de bande interdite E_g sont données table 1.4.¹³ Pour un aperçu général des propriétés physiques, structurales et optiques d'alliages semiconducteurs II-VI, III-V et IV-IV, le lecteur est invité à se référer à [Ada09]. La valeur de l'énergie de bande interdite évolue également avec la température T . Pour les binaires, sa variation

10. ou, plus exactement, de son faible rayon covalent : 0,75 Å, à comparer avec ceux de l'Al (1,18 Å), du Ga (1,26 Å), de l'In (1,44 Å) ou encore de l'As (1,21 Å).

11. Les rayons ioniques des cations Al^{3+} , Ga^{3+} et In^{3+} sont, respectivement, de 0,39 Å, 0,47 Å et 0,79 Å. [SP69]

12. La partie ionique de la liaison est estimée à 30-40 % dans le cas des semiconducteurs III-N, contre moins de 10 % pour les composés III-V.

13. La structure diamant et la structure zinc-blende présentent le même arrangement atomique, à l'exception que pour cette dernière il y a alternance des atomes d'une colonne atomique puis de l'autre (cas d'un alliage binaire).

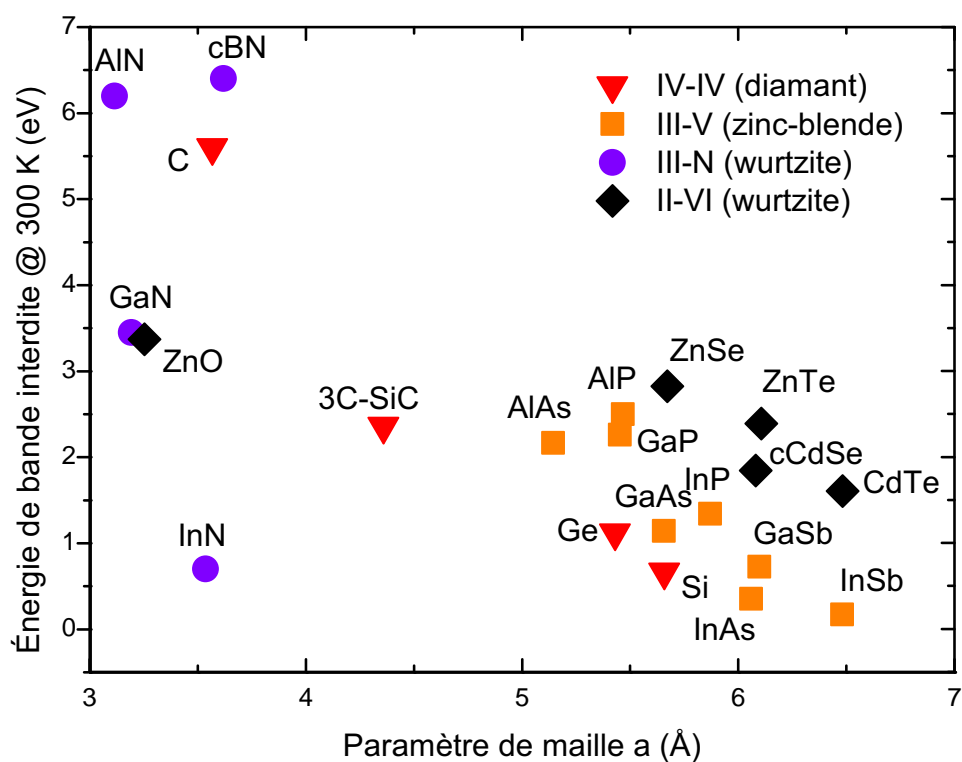


FIGURE 1.8 – Énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille a pour des semiconducteurs courants. Les paramètres ont été choisis pour la phase la plus courante, indiquée en légende, les valeurs pour le BN, le CdSe et le SiC correspondant à leurs phases cubiques.

Matériau	Énergie de bande interdite (eV)	α (meV/K)	β (K)
AlN	6,23	1,799	1462
GaN	3,51	0,909	830
InN	0,78 (ré-évaluée en 2001-2002)	0,245	624

TABLE 1.4 – Valeurs de l'énergie de bande interdite pour AlN, GaN et InN à 5 K. Sont également données les valeurs des paramètres de Varshni. [VM03]

est généralement décrite par la loi de Varshni :

$$E_b(T) = E_b(5K) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1.17)$$

Les valeurs des paramètres α et β sont données dans la table 1.4. Le paramètre β est en principe lié à la température de Debye du matériau, à la différence notable qu'il survient que β prenne des valeurs négatives pour certains matériaux. Le modèle de Varshni est donc lié à une description des interactions électron-phonons mais sa justification formelle est difficile, d'autant qu' α et β sont déterminés empiriquement.[FMJ⁺90][OC91]

Ce modèle est le plus souvent utilisé (et cité) mais il en existe également d'autres [Päs96] : en particulier, le modèle de Bose-Einstein (équation 1.18) qui convient en général mieux pour les alliages riches en Al et un modèle quadratique à un seul paramètre (équation 1.19).¹⁴[Päs99]

$$E_b(T) = E_b(5K) - \frac{\alpha_b \Theta}{\exp \frac{\Theta}{T} - 1} \quad (1.18)$$

$$E_b(T) = E_b(5K) - cT^2 \quad (1.19)$$

Indice de réfraction

La connaissance de l'indice de réfraction est indispensable pour la modélisation des propriétés optiques de dispositifs émetteurs de lumière. Dans le cas de diodes émettant dans l'UV-C, on s'intéressera en particulier aux grandeurs concernant l'alliage ternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. L'indice de réfraction (ordinaire) n est donné par l'équation de Sellmeier, en fonction de la longueur d'onde λ (équation 1.20). L'indice de réfraction est directement lié à la transmission de la lumière à travers un film : c'est donc une grandeur intéressante dans le cas de mesures de transmission optique.

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{A_1 \lambda^2}{\lambda^2 - B_1^2} + \frac{A_2 \lambda^2}{\lambda^2 - B_2^2}} \quad (1.20)$$

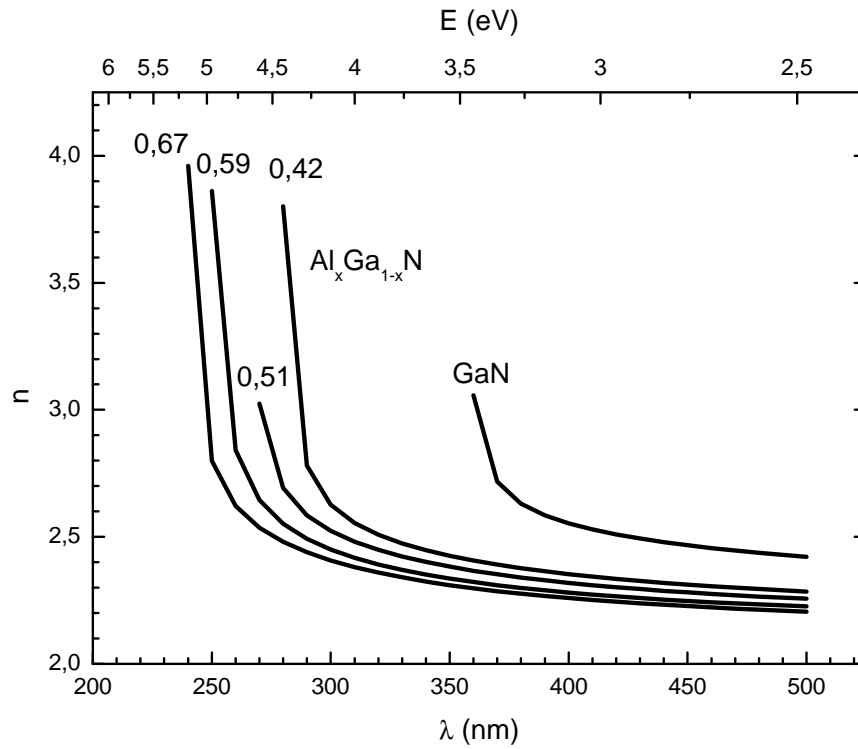
L'indice de réfraction pour différente teneur en Al est présenté figure 1.2.2, en utilisant les coefficients de Sellmeier donnés dans la table 1.5.

Énergie de bande interdite d'un alliage ternaire d'AlGaN

La connaissance de la valeur du gap est fondamentale dans le cadre de la réalisation de dispositifs optoélectroniques. En effet, ceux-ci nécessitent la réalisation d'hétérostructures dont l'architecture est dictée par la structure de bande des matériaux utilisés (ingénierie de bande). De plus, elle permet également de mettre en lumière d'éventuels décalages de l'émission lumineuse par rapport à ce gap

14. le modèle quadratique dérive de l'équation de Varshni, avec la condition $c = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{\alpha}{\beta}$

Teneur en Al (%)	A_1	B_1 (nm)	A_2	B_2 (nm)
0	0,083	354,8	4,085	180,3
42	0,141	277,6	3,641	153
51	0,148	263,3	3,533	150,6
59	0,238	246,7	3,363	138,1
67	0,182	237,7	3,337	142,3

TABLE 1.5 – Coefficient de l'équation de Sellmeier pour l'AlGa_xN et le GaN. D'après [SRD⁺03].FIGURE 1.9 – Indice de réfraction (ordinaire) pour le GaN et l'AlGa_xN en fonction de la longueur d'onde

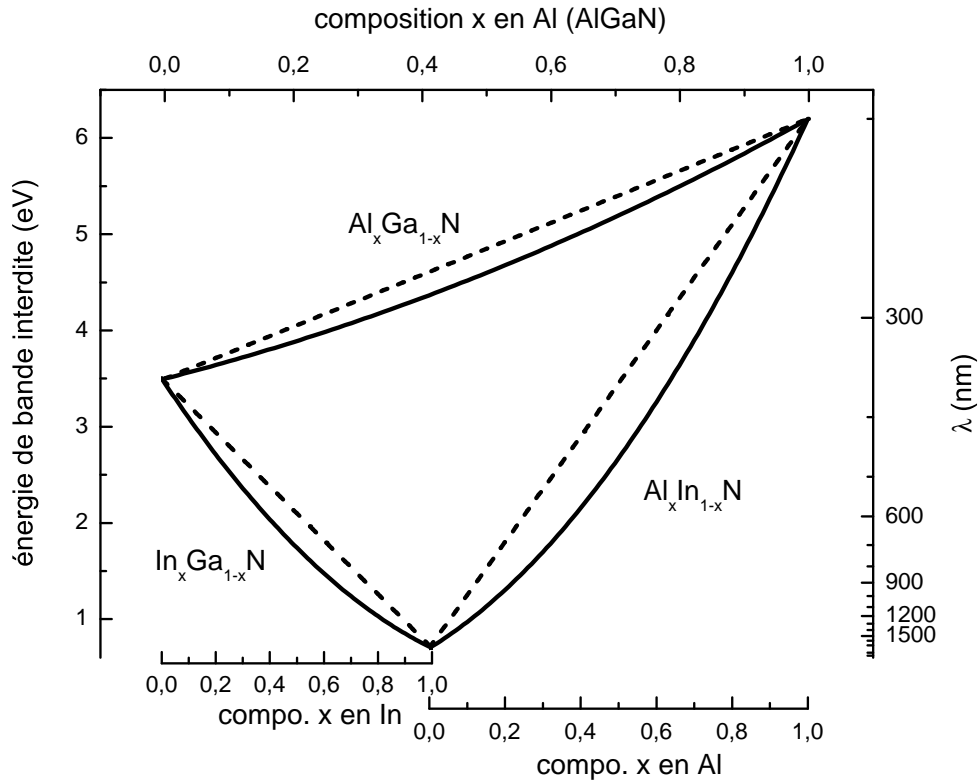


FIGURE 1.10 – Énergie de bande interdite d'un alliage ternaire nitrure en fonction de la composition. La courbe en traits pleins correspond au cas incluant un «bowing» de + 1 eV (AlGaIn), + 1,43 (InGaIn) et + 3,1 eV (InAlIn), la courbe en pointillés correspond à une évolution linéaire du gap avec la composition («bowing» de 0 eV).

(Stokes shift).

L'énergie de bande interdite (« gap ») d'un alliage d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ semiconducteur est donnée par la relation (équation 1.21) :

$$E_g(x) = x.E_g(\text{AlN}) + (1-x)E_g(\text{GaN}) - x.(1-x).b \quad (1.21)$$

où $E_g(\text{AlN})$ et $E_g(\text{GaN})$ sont les gaps des alliages binaires AlN et GaN pour des matériaux «bulk». Une relation similaire est utilisée pour les alliages ternaires InGaIn et InAlIn (figure 1.10).

L'énergie du gap est donc une fonction quadratique de la composition (équation 1.22) :

$$E_g(x) = E_g(\text{GaN}) + x.(E_g(\text{AlN}) - E_g(\text{GaN}) - b) + x^2.b \quad (1.22)$$

Le terme en $x.(1-x).b$ est un terme de non-idéalité décrivant l'interaction entre composés. b est communément dénommé terme de « bowing » (en eV). Il décrit l'énergie de liaison pour l'interaction atomique entre Al(N) et Ga(N). [ZLJ08] Il est intéressant de noter que sa détermination est une valeur expérimentale et que, pour l'instant, il n'existe que peu de rapports quant à sa détermination théorique.

On peut toutefois signaler que l'on peut relier l'existence de b à la présence d'un désordre d'alliage (inhomogénéité du potentiel cristallin). En effet, le terme en $x.(1-x)$ peut se voir comme une probabilité d'interaction entre atome d'Al et de Ga. Toutefois, même dans le cadre de l'approximation du cristal virtuel - *i.e.* sans effet de désordre-, il n'est pas attendu que l'énergie de bande interdite de l'alliage soit une fonction linéaire de la composition car a priori le gap n'est pas une fonction linéaire du potentiel cristallin. [VB70] [Hil74] D'un point de vue historique, la détermination expérimentale du gap d'un alliage d'AlGaIn quelle que soit sa composition s'est d'abord heurtée à la faible qualité

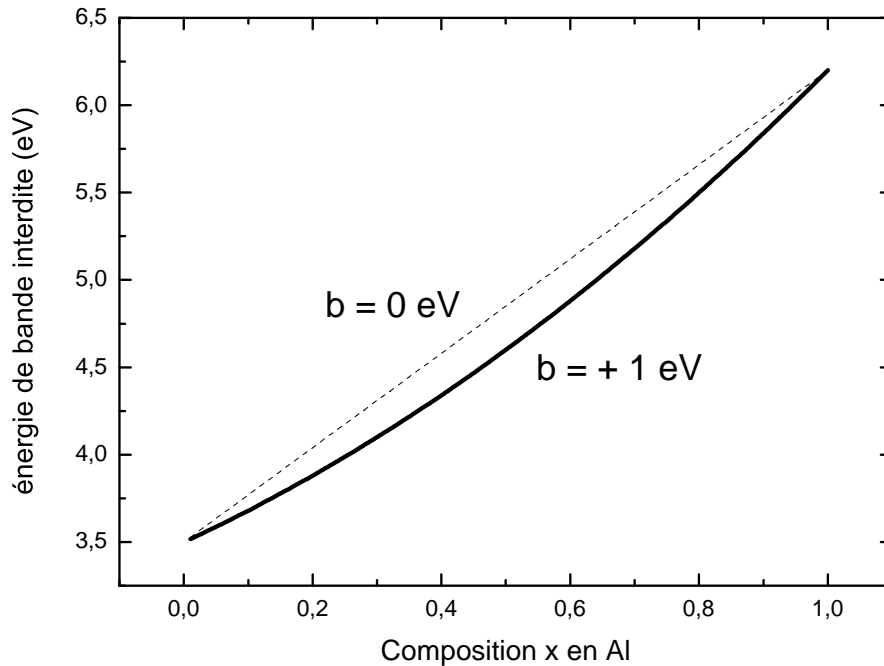


FIGURE 1.11 – Énergie de bande interdite d'un alliage d'AlGaN en fonction de la composition en Al. La courbe en traits pleins correspond au cas incluant un «bowing» de + 1 eV, la courbe en pointillés correspond à une évolution linéaire du gap avec la composition («bowing» de 0 eV).

des premières couches synthétisées. Il en a résulté une grande dispersion sur les valeurs obtenues et en particulier pour les valeurs de « bowing ». En effet, ces dernières se sont avérées couvrir une large gamme de valeurs en fonction de la technique de croissance utilisée mais également du mode opératoire pour une même technique. [MTF07] Devant la profusion de valeurs rapportées, des articles de synthèse sur le sujet ont été publiés rapportant des valeurs pour le bowing tant positives que négatives, et sur une plage de valeurs s'étendant sur plusieurs eV. [LWC⁺99] [YRH⁺02] Toutefois, il existe désormais un consensus pour l'utilisation d'une valeur de bowing $b = + 1$ eV pour l'AlGaN en phase wurtzite.¹⁵ (figure 1.11). Il est à noter qu'un bowing positif de + 1,3 V a également été constaté pour des croissances de monocristaux massifs d'AlGaN.[GJK⁺05] Il est aisé de calculer que l'on s'attend donc à un écart maximal à la linéarité de 250 meV pour $x = 50$ %.¹⁶

La figure 1.12 présente les résultats de mesures d'absorption optique réalisées sur nos couches d'AlGaN PA-MBE. Les mesures ont été faites à température ambiante puis corrigées pour reproduire des mesures à 7 K (*cf.* chapitre 2, 2.3.3). La teneur en Al a été mesurée par spectroscopie Rutherford. Les couches contiennent de fortes teneurs en Al (entre 50 et 80 %) et ont été réalisées avec diverses conditions de croissance, ce qui peut expliquer la dispersion des mesures expérimentales. L'insert présente l'écart entre émissions de PL à 7 K et énergies de bande interdite mesurées par absorption («Stokes-shift»). On note que celui-ci est important (plusieurs centaines de meV) et augmente lorsque la teneur en Al augmente de 50 à 80 %. C'est un signe que l'inhomogénéité des couches est importante. La valeur de bowing obtenue est de $+ 0,91 \pm 0,43$ eV, en accord avec les résultats précédents (voir ci-dessus).

15. La valeur du «bowing» dépend de la méthode de croissance ainsi que des conditions de celle-ci. Parmi les valeurs de bowing rapportées, on citera : + 0,9 eV (MOCVD, [BGR⁺05]), + 0,91 ± 0,14 eV (PA-MBE, [TTS⁺02]), + 1,3 eV (PA-MBE, [ABF⁺97][BAB⁺97]), + 0,82 eV (calculée, [TAO10])

16. C'est également une particularité des alliages III-N de présenter de fortes valeurs de bowing pouvant atteindre plusieurs eV, par comparaison aux alliages III-V, de bowing limité à 0,5 eV.[GSCS10]

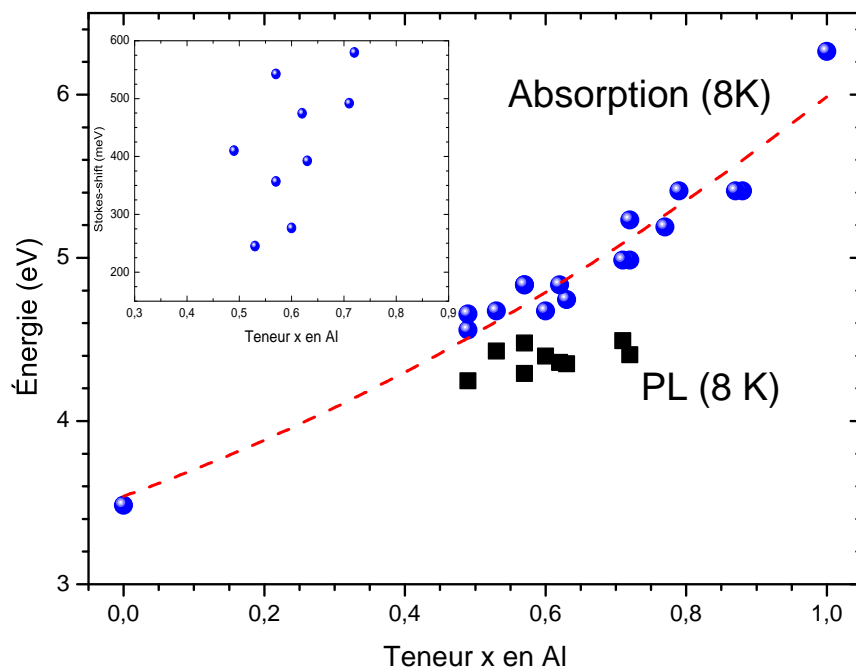


FIGURE 1.12 – Énergie de bande interdite de couches d'AlGaAs PAMBE en fonction de la composition en Al (mesures d'absorption). L'ajustement a été réalisé avec une fonction polynomiale de la forme donnée par l'équation 1.22. Sont également présentées les mesures de PL correspondantes ainsi que la différence (en insert) en énergie entre énergie de bande interdite et énergie de PL.

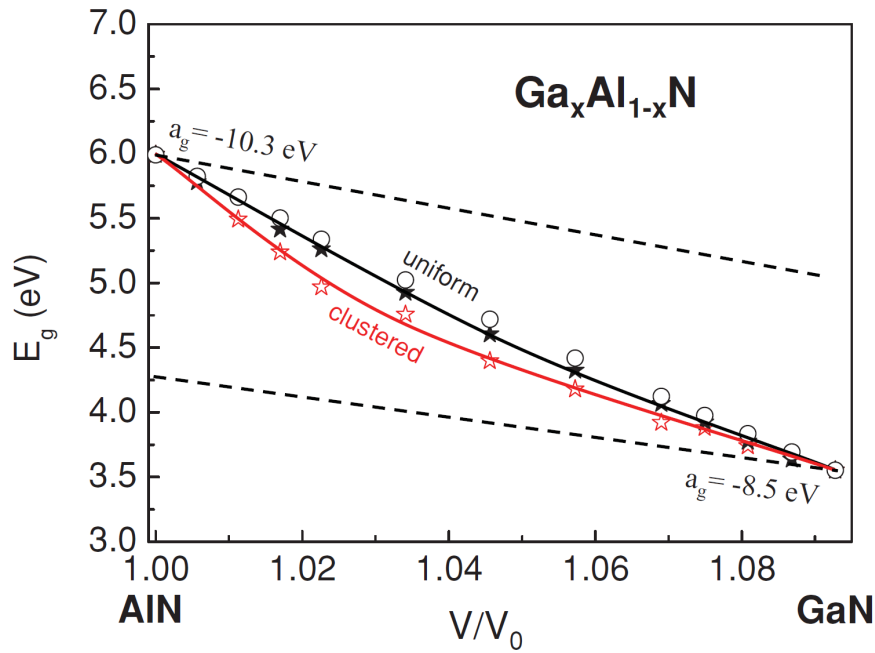


FIGURE 1.13 – Énergie de bande interdite calculée d'un alliage ternaire d'AlGa_xN pour un alliage uniforme et pour un alliage dans lequel certains atomes d'Al sont remplacés par du Ga («clusters»). Gorczyca *et al.* n'utilisent pas de valeur constante du *bowing*, celui-ci varie avec la composition en Al. Pour un alliage à 50 %, il est de 0,68 eV. D'après [GSCS11b].

Énergie de bande interdite et alliages AlGa_xN non-uniformes Dans la partie précédente, nous avons considéré le cas d'alliages uniformes, *i.e.* avec une distribution aléatoire des cations Ga et Al. Toutefois, il est également possible que ces derniers se répartissent de façon non-homogène à courte distance. Il est alors intéressant de considérer l'effet de l'existence de tels cluster sur l'énergie de bande interdite. C'est ce qui a été réalisé par Gorczyca *et al.* par simulations *ab initio*. La variation de l'énergie de bande interdite n'est pas négligeable, puisqu'atteignant 250 meV pour un alliage à 60 % en Al (figure 1.13). [GSCS10][GSCS11b]

Émission en bord de bande et excitons Concernant les propriétés optiques des matériaux nitrures d'éléments III, il est à souligner que les émissions lumineuses proches du bord de bande (dites NBE pour «Near Band Edge») dans ces matériaux sont de type excitonique. On ne s'intéressera pas ici aux différents types d'excitons susceptibles d'être observés dans les binaires nitrures (excitons libres A ou B, bi-exciton, émissions d'états excités) et on se contentera de signaler que les pics de photoluminescence au bord de bande dans des couches d'AlGa_xN sont relatifs à des excitons liés à des impuretés (tout du moins à basse température). Dans le cas des matériaux nitrures, intrinsèquement dopés n, ces dernières sont principalement de type donneur neutre (D₀X). Lorsque l'on élève la température de mesure, il est possible de délocaliser les excitons, et on observe alors des transitions de type exciton libre (FX).

Pour les matériaux à base de GaN, d'AlN ou d'InN, les excitons sont de type Wannier-Mott et correspondent donc à la création d'une paire électron-trou maintenue dans un état métastable par attraction coulombienne.¹⁷ L'exciton ainsi formé est délocalisé et peut donc se caractériser par une longueur de diffusion (ou, de façon plus correcte, par un temps de vie) dans le cristal avant recombinaison. Ainsi, on observera par photoluminescence (PL) des pics de plus haute énergie correspondant

17. La question de savoir si l'émission de lumière se fait par recombinaison électron libre-trou libre ou d'exciton n'est pas triviale. Toutefois, la nature principalement excitonique de l'émission peut-être déterminée par photoluminescence résolue en temps.

	masses effectives	
	m_e^*/m_0	m_{hh}^*/m_0
AlN	0,33 ^a , 0,464 ^c (calc.) ; 0,3 ^{d e}	3,53 ^a , 3,5 ^e
GaN	0,2 ^b , 0,27 ^c (exp.) ; 0,26 ^c (calc.) ; 0,18 ^d , 0,16 ^{e, f}	1,1 ^d , 2,1 ^e
Al _{0,24} Ga _{0,76} N	0,28 ^c (exp.)	
Al _{0,4} Ga _{0,6} N	0,29 ^c (exp.)	
Al _{0,52} Ga _{0,48} N	0,3 ^c (exp.)	

^a [SU96]

^b [VM03]

^c [XTFM05]

^d [GBG⁺00b]

^e [PdSAJ01]

^f [San03] (compilation de masses effectives du trou pour le GaN)

TABLE 1.6 – Masses effectives m^*/m_0 du trou (lourd) et de l'électron pour le GaN, l'AlN et leur composé ternaire ; m_0 masse de l'électron.

à l'énergie de bande interdite moins l'énergie de liaison électron-trou (dans le cas d'un exciton libre, l'émission d'un exciton lié se faisant à encore plus basse énergie). En effet, l'énergie de liaison E_l d'un exciton¹⁸ est donnée par l'équation 1.24 (avec μ , masse effective et $\varepsilon \approx 10$ pour le GaN et l'AlN, constante diélectrique du matériau).[JWNO00][Pan71] Enfin, l'extension spatiale de l'exciton (dans une approximation 1D) sera donnée par son rayon de Bohr a_B (équation 1.23).

$$a_B = \frac{(4\pi\hbar)^2 \varepsilon}{\mu e^4} \quad (1.23)$$

$$E_l = \frac{e^4 \mu}{2(4\pi\hbar\varepsilon)^2} \quad (1.24)$$

μ est la masse réduite calculée à partir des masses effectives de l'électron et du trou.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_t^*} \quad (1.25)$$

Dans le cas des matériaux III-N, la masse réduite peut s'approximer à la masse effective de l'électron, puisque ce dernier est environ dix fois plus léger que le trou. L'énergie de liaison dans le cas du GaN est de 26 meV, celle de l'AlN de 60 meV. Le rayon de Bohr des excitons est de 3,4 nm pour le GaN et 1,9 nm pour l'AlN ; pour l'AlGaIn on peut considérer que le rayon de Bohr est compris entre ceux du GaN et de l'AlN.

Masse effective et énergie de liaison pour l'AlGaIn Dans le cas de l'AlGaIn, la masse effective de l'électron est quasi proportionnelle à l'énergie de bande interdite de l'alliage : elle varie donc linéairement (à un terme de bowing près) avec la composition.[XTFM05][GBG⁺00a] Il est également possible de considérer la même approximation pour la masse effective du trou.[GDD⁺99] (Les valeurs pour le GaN et l'AlN binaire sont ici celles calculées par [SUY95].)

$$m_e^* = m_0(0.3x + 0.2(1-x)) \quad (1.26)$$

$$m_t^* = m_0(3.53x + 1.76(1-x)) \quad (1.27)$$

18. L'équation 1.24 décrit l'énergie d'ionisation à l'état fondamental. Pour les autres états, on a $E_{l,n} = E_l \cdot \frac{1}{n^2}$, avec n entier supérieur à 1. La limite à $n \mapsto \infty$ correspond au continuum d'énergie au dessus du gap du semi-conducteur.

Matériau	AlN	GaN	InN
k	0,192	0,462	1,054
h (nm) ^a	0,157	0,162	0,179
^a $h = \frac{a^2}{6c} + \frac{c}{4}$ (structure wurzite)			

TABLE 1.7 – Valeurs des paramètres k et h pour des matériaux III-N en phase wurzite.

Par conséquent, l'énergie de liaison de l'exciton sera comprise entre celle du GaN et celle de l'AlN, soit entre 30 et 40 meV.

nitrures vs arséniures Dans le cas des matériaux nitrures, par comparaison aux autres matériaux III-V, arséniures par exemple, ou II-VI, la masse effective μ est relativement élevée¹⁹ ce qui implique une énergie de liaison supérieure. Cela aura en particulier pour effets une grande stabilité thermique des excitons ($E_l > k_B T = 23$ meV à 300 K) ainsi qu'une faible extension spatiale de ces derniers (comparé aux matériaux arséniures). Ainsi, pour les matériaux nitrures, l'extension spatiale de l'exciton (rayon de Bohr) sera de quelques nanomètres alors qu'elle est de l'ordre de la dizaine de nanomètres dans les arséniures. Rapportée à la taille d'une cellule élémentaire, cela signifie que pour les nitrures l'exciton explorera moins d'une dizaine de celles-ci et plusieurs dizaines dans les arséniures. Une conséquence importante, surtout dans le cas d'alliages nitrures ternaires ou quaternaires, sera une forte sensibilité des porteurs de charges aux fluctuations de potentiel à courte distance. On sera donc particulièrement attentifs à d'éventuels effets de localisation des porteurs, en particulier dans l'InGaN mais également dans l'AlGaN. [TLGM01]

Lors d'expérience de spectroscopie optique,²⁰ on observera donc un pic de luminescence correspondant à l'énergie de bande interdite du matériau (qui dépend également de la contrainte appliquée) moins les énergies de liaison excitonique E_l et de liaison à l'impureté E_i (équation : 1.28) :

$$E = E_g - E_l - E_i \quad (1.28)$$

Effets de dimensionnalité La croissance par PA-MBE permet de produire des matériaux sous diverses morphologies : couches épaisses et puits quantiques, nanofils ou encore boîtes quantiques. Dans ces trois derniers cas, si une dimension caractéristique D est proche de la taille de l'exciton caractérisée par son rayon de Bohr,²¹ des effets de confinement quantique peuvent intervenir. Cette localisation va produire une variation de l'énergie d'émission du semiconducteur. Le choix des conditions de croissance permettant ces différentes morphologie sera abordé dans la partie suivante. La variation de l'énergie de bande interdite d'un matériau avec la réduction d'une de ses grandeurs caractéristiques D est donnée qualitativement par l'équation 1.29.

$$E_g(D) \propto E_g^{massif} \left[1 + \frac{k\alpha}{D} \right] \quad (1.29)$$

avec E_g^{massif} donné par l'équation 1.21.[GLJB10] Le facteur k est caractéristique du matériau utilisé (tableau 1.7) et α dépend de la géométrie du nano-objet (tableau 1.8).

19. pour le GaN, la masse effective de l'électron est de $m_e = 0,22m_0$; pour le GaAs elle est de $0,08 m_0$. Cela est dû à la faible taille de l'atome d'azote qui implique de grandes énergies de bande interdites pour les matériaux nitrures. Le rayon de Bohr s'écrit aussi : $a_B = \frac{e^2}{2\epsilon E_l}$. Plus l'énergie de liaison est faible, plus l'exciton s'étend spatialement.

20. c'est-à-dire en excitant le matériau avec des photons de plus grande énergie que le gap et en collectant les photons émis.

21. ou plutôt de son « volume », notion assez floue pour un système quantique ...

Géométrie	Films minces	Nanofil	Particules
α	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	1

TABLE 1.8 – Valeurs de α pour différentes géométries de nanostructures. [Wau98]

On constate que le gap augmente lorsque D diminue, il y a aura donc un décalage vers le bleu de l'émission optique.

Dans le cas du ternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, Zhu *et al.* ont proposé un modèle simple²² permettant de prendre en compte la variation de l'énergie de gap de l'alliage en fonction de sa dimensionnalité.[ZLJ08]

L'énergie de bande interdite de l'alliage est donnée de façon similaire à celui d'un alliage massif, équations 1.30 et 1.31 (*cf.* 1.2.2).

$$E_g(x)(D) = x.E_g^{\text{AlN}}(D) + (1-x).E_g^{\text{GaN}}(D) + \left[1 - \frac{4D_0(x)}{D}\right].x.(1-x).b \quad (1.30)$$

$$D_0(x) = 3.\alpha.h(x) = 3.\alpha.(x.h^{\text{AlN}} + (1-x).h^{\text{GaN}}) \quad (1.31)$$

Chacuns des termes correspondant aux binaires GaN et AlN sont également corrigés pour tenir compte de l'effet de taille, équations 1.32, 1.33.

$$E_g^{\text{AlN/GaN}}(D) \propto E_g^{\text{AlN/GaN}} \left(1 + \frac{1}{\frac{2D}{D_0^{\text{AlN/GaN}}} - 1}\right) \quad (1.32)$$

$$D_0^{\text{AlN/GaN}} = 3.\alpha.h^{\text{AlN/GaN}} \quad (1.33)$$

Localisation et exciton Dans le cas des matériaux nitrures, le rayon de Bohr est de quelques nanomètres (typiquement 3 nanomètres dans le GaN). Dans la pratique, pour des boîtes quantiques plan c de GaN dans AlN présentant une hauteur de 2-3 nm et un diamètre de 5 à 6 fois plus large, cela implique qu'il n'y aura discrétisation des niveaux d'énergie (de la *localisation*) que selon la hauteur et non perpendiculairement à l'axe de croissance \vec{c} .

Localisation de l'exciton dans un alliage d'AlGaIn Dans le cas d'un alliage, même parfaitement homogène, les excitons vont être localisés sur des fluctuations de potentiel. Cette localisation est caractérisée par une énergie de localisation E_{loc} . Une mesure de cette localisation peut se faire en comparant l'énergie de photoluminescence avec l'énergie de bande interdite (éventuellement corrigée pour tenir compte de la température de mesure par une équation de Varshni ou de Bose-Einstein). À basse température, les excitons vont ainsi être piégés par les fluctuations alors qu'en élevant la température de mesure l'énergie de PL va être uniquement dépendante de l'énergie de bande interdite de l'alliage semiconducteur.[NLN⁺06] Un alliage homogène (dans notre cas d'AlGaIn) est ici considéré comme un alliage présentant un haut degré de désordre d'alliage, c'est-à-dire avec les atomes métalliques (Ga et Al) placés aléatoirement sur les sites de leur sous-réseau.

Pour des alliages d'AlGaIn contenant 70 % d'aluminium, il a été reporté des énergies d'activation aussi hautes que 95 meV. Cette valeur élevée a imposé de réaliser des mesures de PL sur une plage de température particulièrement vaste, bien au-delà de la température usuelle de 300 K. En effet, il faut pouvoir réaliser l'ajustement énergie de PL/température de mesure (via une loi de type Varshni) avec suffisamment de précision afin d'être sensible à l'énergie de localisation excitonique.

22. Ce modèle décrit des structures «free-standing», non-encapsulées dans un alliage d'énergie de bande interdite supérieure.

Une mesure qualitative de la localisation peut être également réalisée en comparant spectre d'absorption optique et émission de PL. On observe alors un décalage («shift») vers le rouge de cette dernière dit «Stokes-shift». Il peut se caractériser par un paramètre S ($= E_{\text{bord d'absorption}} - E_{PL}$ en eV) dépendant de la température de mesure T . Si l'on considère que l'émission de PL se fait selon une loi de Gauss caractérisée par un écart type σ et que l'absorption se fait selon une population de Boltzmann de cette dernière alors : [DLB⁺10]

$$S = \frac{\sigma^2}{k_B T} \quad (1.34)$$

Une représentation schématique en est proposée figure 1.14. Une expression complète du Stokes-shift et de sa relation à la largeur de la raie d'émission dans le cas d'un puits présentant des fluctuations de potentiel suivant une distribution gaussienne a été donnée par Wilkinson, Fang Yang, Austin et O'Donnell dans [WYAO92] et [YWAO93]. Une approche qualitative du cas d'un puits quantique sera présentée dans la section 1.2.2.

Une conclusion évidente de l'équation 1.34 est qu'il existe une relation directe entre élargissement de la raie d'émission et Stokes-shift. Autrement dit, même dans un alliage parfaitement homogène, la fluctuation de potentiel va induire un élargissement intrinsèque et un redshift de l'émission par rapport au bord d'absorption. On peut extrapoler le raisonnement précédent au cas d'un alliage présentant des inhomogénéités de composition. Dans ce cas, on s'attend à un élargissement et à un décalage d'émission encore plus important. Ce n'est plus alors du «Stokes-shift» au sens propre et on préférera plutôt le terme «Stokes-like shift». La mesure de la largeur des raies d'émission et du décalage S sera donc un bon indicateur du degré d'homogénéité d'un alliage.

L'expression donnée en 1.34 peut s'obtenir relativement aisément en considérant un peuplement des niveaux suivant une distribution de Fermi-Dirac. Ce modèle fut initialement utilisé pour décrire la localisation excitonique au sein de régions riches en In au sein d'une matrice d'InGa_N. Il demeure cependant valable, en première approche, dans le cas de l'AlGa_N présentant des inhomogénéités de composition. Le modèle développé ci-après est dit de «band-tail filling», puisqu'il consiste à remplir une densité d'états de l'exciton («Density of State», DOS) gaussienne avec un modèle supposant une distribution des excitons suivant une distribution de Boltzmann. Cette approche modélise le couplage entre excitons et phonons dans la mesure où il relie énergie de localisation de l'exciton S et relaxation de l'exciton vers le minimum de potentiel.[MYT⁺08]

Eliseev *et al.* ont proposé un modèle simple utilisant les conditions énumérées ci-dessus, en considérant uniquement des transitions bande à bande électrons-trous.[EPLO97] La DOS $\rho(E)$ pour l'électron ou le trou est donnée par :

$$\rho(E) = \rho_0 \exp \left[-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.35)$$

Les distributions des porteurs de charges $N(E)$ s'obtiennent en appliquant une statistique de Fermi-Dirac $f(E)$ (donc dépendante de la température) sur la densité d'état ρ de l'électron (e) ou du trou (h) (équation 1.36).

$$N(E) = \rho(E)f(E) \quad (1.36)$$

Le spectre du pic d'absorption en fonction de l'énergie, centré autour de l'énergie E_a , est alors donné par la fonction de convolution suivante :^{23, 24}

$$r(h\nu) = B(h\nu) \int \rho_e(E + h\nu) f_e(E + h\nu) \rho_h(E) f_h(E) dE \quad (1.37)$$

Les fonctions de distribution $f(E)$ pour le trou h et l'électron e sont décrites par des statistiques de Fermi-Dirac. Ces dernières s'approximent bien par $f_e(E) = \exp \frac{F_e - E}{k_B T}$ et $f_h(E) = \exp \frac{E - F_h}{k_B T}$, F_h et F_e étant les quasi-niveaux de Fermi pour le trou et l'électron.

On en déduit que, en posant une nouvelle constante B :

$$r(h\nu) = B \int \exp\left[-\frac{[E + h\nu - (E_{e,0} - \sigma_e^2/(k_B T))]^2}{2\sigma_e^2}\right] \exp\left[-\frac{[E - (E_{h,0} - \sigma_h^2/(k_B T))]^2}{2\sigma_h^2}\right] dE \quad (1.38)$$

Le produit de convolution de deux gaussiennes étant une gaussienne alors :

$$r(h\nu) = B \exp\left[-\frac{[E + E_{h,0} - E_{e,0} + \sigma_e^2/(k_B T) + \sigma_h^2/k_B T]^2}{2(\sigma_h^2 + \sigma_e^2)}\right] \quad (1.39)$$

$$r(h\nu) = B \exp\left[-\frac{[E - E_g + \sigma^2/(k_B(T))]^2}{2\sigma^2}\right] \quad (1.40)$$

Le pic d'absorption sera donc centré sur $E = E_g - \frac{\sigma^2}{k_B T}$ et on retrouve bien l'expression donnée en 1.34. Il est à noter que nous n'avons pas tenu compte ici de la création d'un exciton mais avons uniquement considéré le cas de transitions bande à bande. Toutefois, le calcul précédent demeure valable, en première approche, et il suffit de tenir compte de l'énergie de liaison de l'exciton :

$$E = E_g - E_l - \frac{\sigma^2}{k_B T} \quad (1.41)$$

Localisation dans des puits quantiques

Comment relier propriétés optiques et optimisation de la croissance de puits quantiques AlGaIn/AlGaIn ?

La question sous-jacente étant : d'un point de vue optique, vaut-il mieux faire croître des puits 2D «lisses» ou est-il intéressant de créer des structures pseudo-3D ? Le terme pseudo-3D se réfère à des structures de type puits quantique présentant en sus du confinement latéral. Ce confinement ou localisation des porteurs de charge peut advenir soit à l'interface (variations de potentiel dues à des fluctuations d'épaisseur, de compositions) soit à l'intérieur du puits (création auto-induite de boîtes quantiques). Il est d'abord intéressant de se demander ce qui fait un bon puits quantique au niveau de ces caractéristiques optiques et en vue de la réalisation de dispositifs émetteurs de lumière. Afin d'avoir un bon rendement d'émission à température ambiante, il faut que la localisation dans les puits soit maximum afin de localiser les porteurs avant qu'ils ne soient piégés sur des centres de localisation non-radiatifs.

23. La fonction de convolution de deux fonctions correspond à la transformée de Fourier inverse de la somme des transformées de Fourier de ces fonctions. $r(h\nu)$ correspond donc à la probabilité d'absorption, correspondant à la création d'un électron et d'un trou à partir d'un photon d'énergie $h\nu$ ou encore au recouvrement («overlap») des fonctions d'onde du trou et de l'électron.

24. Il est à noter que l'utilisation d'un produit de convolution pour écrire le taux de recombinaison r n'est pas indépendante du problème considéré. En particulier, l'écriture de ce dernier dépend de la conservation, ou non, du moment k (ou vecteur d'onde) pour l'électron et le trou. Dans le cas d'un alliage présentant de la localisation et à très basse température, les électrons et les trous (ainsi que les excitons) sont piégés (*localisés*) par les fluctuations de potentiels de l'alliage. Dans ce cas, la recombinaison ne conserve pas le moment et l'utilisation d'un produit de convolution devient possible.

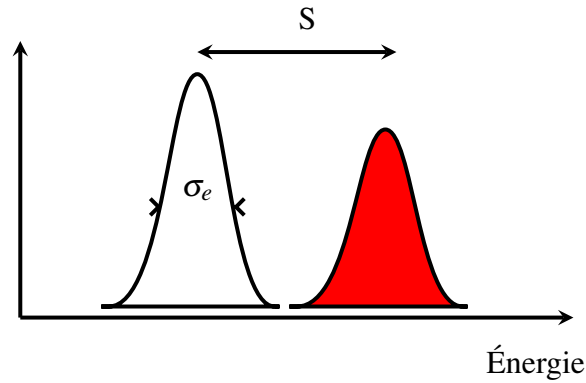


FIGURE 1.14 – Schéma représentant le décalage en énergie (Stokes-shift, S) entre émission optique, présentant un élargissement σ_e , et bord de bande d'absorption, en rouge.

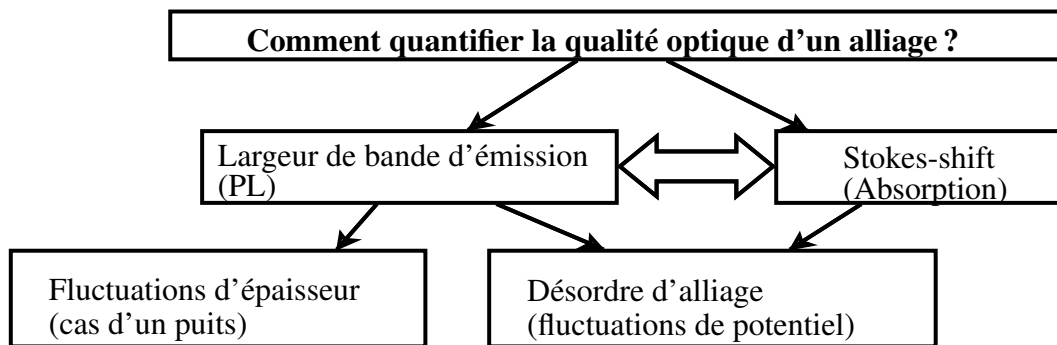


FIGURE 1.15 – Schéma représentant les rapports entre mesures optiques et propriétés structurales d'un alliage sous forme de couche épaisse ou de puits quantique.

Nous verrons donc de façon très synthétique l'influence sur la localisation excitonique des approches consistant à tenter de réaliser :

1. un puits quantique présentant des interfaces lisses,
2. une structure de type puits quantique mais présentant des fluctuations aux interfaces ou au sein même du puits.

Dans le premier cas, on considère généralement l'effet de fluctuation d'épaisseur du puits de plus ou moins une monocouche atomique. Ces fluctuations sont intrinsèques à la croissance puisqu'elles proviennent de la formation d'îlots ou de marches atomiques d'une monocouche atomique. Il est donc attendu à ce que l'émission d'un puits, même lisse, soit au minimum élargie par la différence de confinement correspondant à l'ajout (ou au retrait) d'une monocouche atomique (*cf.* figure 1.16 et réf. [SBC84]) Toutefois, une approche plus élégante consiste à considérer que la rugosité intrinsèque du puits est mieux décrite par la transformée de Fourier de la surface et que cette dernière n'est pas limitée à une seule fréquence. Cette approche est également d'avantage dans l'esprit des calculs reliant désordre d'alliage, élargissement des raies de PL et Stokes-shift présentés plus haut. Si l'on considère également l'exciton en terme de fréquence spatiale, dont la transformée de Fourier (TF) sera donc un pic à $(\text{diamètre de l'exciton})^{-1}$, alors l'effet de la fluctuation d'épaisseur sur la luminescence sera décrite par l'interaction entre TF de l'exciton et TF décrivant l'évolution de la rugosité intrinsèque.[WJOH90]

En utilisant un formalisme similaire au cas traité précédemment d'une couche épaisse d'un alliage présentant des fluctuations de composition, il est possible de définir le taux d'émission spontanée $R(h\nu)$ d'un puits quantique.[CB90] Dans ce cas, il y a conservation du moment des électron et des

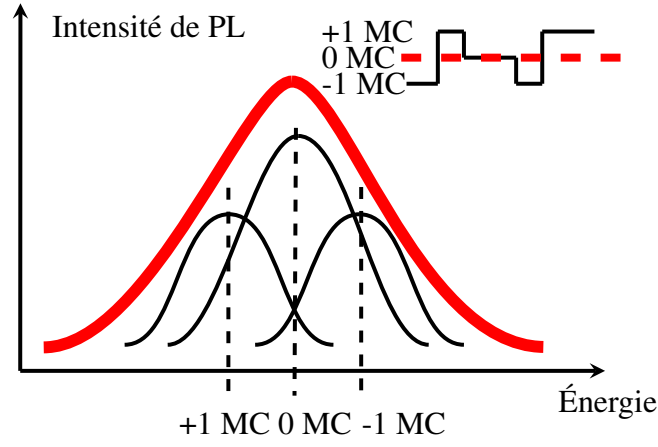


FIGURE 1.16 – Schéma représentant l'émission totale de photoluminescence d'un puits quantique (en rouge) élargie par des fluctuations d'épaisseur de ± 1 monocouche atomique (MC), représentées en insert.

trous.

Dans un premier temps, on considèrera cette fois encore le cas de recombinaison bande-à-bande électron libre-trou libre (donc sans interaction excitonique). Le taux de recombinaison entre bande de valence v et bande de conduction c sera donné par l'équation 1.42, découlant de la règle d'or de Fermi :

$$R(h\nu) \propto \int_0^\infty dE_c \rho(E_c - E_v) f_c(E_c) [1 - f_v(E_v)] \times \delta(E_c - E_v - h\nu) \quad (1.42)$$

La DOS ρ sera donc une fonction escalier (cas d'un puits quantique) et E_c sera modifiée par un terme $E(z)$ dépendant de l'épaisseur z du puits :

$$\begin{aligned} E_c(\vec{k}_c) &= \frac{\hbar^2}{2m_e} k_c^2 + E(z) \\ E_v(\vec{k}_v) &= -\frac{\hbar^2}{2m_h} k_v^2 \end{aligned} \quad (1.43)$$

Dans le cas où il y a conservation du moment, on trouve facilement :

$$R(h\nu) \propto \int_0^\infty dE_c \frac{m_e m_h}{m_e + m_h} \rho f(E_c) [1 - f(\frac{m_e}{m_h}(E(z) - E_c))] \times \delta(\frac{m_e + m_h}{m_h} E_c - \frac{m_e}{m_h}(E(z)) - h\nu) \quad (1.44)$$

Le taux de recombinaison est donc proportionnel à $f_c \cdot (1 - f_v)$, pondéré par la densité d'état du puits ρ . Si l'on remplace f par une statistique de Boltzmann, dépendant de la température T alors :²⁵

$$R(h\nu) \propto \frac{m_e m_h}{m_e + m_h} \rho \exp\left(-\frac{h\nu - E(z)}{k_B T}\right) \quad (1.45)$$

Dans le cas d'une recombinaison excitonique, on introduira seulement un terme d'énergie de liaison de l'exciton dans la partie en énergie de l'équation 1.45.

Pour le second cas, on peut considérer des puits quantiques présentant des fluctuations d'épaisseur supérieures à une ou deux monocouches atomiques (cas d'un puits rugueux) ainsi que l'effet de fluctuations de compositions (de type boîtes quantiques). Il est à noter que les fluctuations de composition ainsi que la rugosité auront un effet sur la largeur d'émission que se soit dans le cas d'un binaire dans

²⁵. Le formalisme mathématique est ici très simplifié.

une matrice ternaire (par ex. puits GaN dans AlGaIn), d'un puits ternaire dans une matrice ternaire (ex. : puits AlGaIn dans AlN) ou dans le cas d'un ternaire encapsulé dans un ternaire (ex. : puits AlGaIn dans AlGaIn).[SB85]

Les fonctions de distribution de l'énergie de bande interdite du puits sont bien décrites par des gaussiennes de largeur σ . Singh et Bajaj ont montré que, quel que soit le cas considéré, l'élargissement de l'émission était proportionnel à l'élargissement dans le cas d'un matériau massif ainsi qu'au ratio $\sigma_{puits}/\sigma_{alliage}$. D'autre part, cet élargissement est inversement proportionnel à la racine carrée du «volume» P_0 sondé par l'exciton. σ_{puits} correspond à la variation avec la hauteur du puits de l'énergie d'émission de l'exciton et $\sigma_{alliage}$ à l'élargissement intrinsèque du au désordre d'alliage.[SB85]

$$\sigma_{tot} \propto \sigma_{massif} \frac{\sigma_{puits}}{\sigma_{alliage}} \frac{1}{\sqrt{P_0}} \quad (1.46)$$

On peut également montrer que l'élargissement $\sigma_{alliage}$ est proportionnel, par exemple pour un alliage d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ d'énergie de bande interdite $E_g(x)$ à : [SB84]

$$\sigma_{alliage} \propto \sqrt{x(1-x)} \frac{r_{\text{distance inter-atomique}}^3}{r_{\text{exciton}}^3} \frac{\delta E_g(x)}{\delta x} \quad (1.47)$$

On peut d'autre part modéliser l'élargissement σ_{puits} avec une approche similaire, et en introduisant les quantités relatives à la rugosité : d , diamètre moyen des îlots à l'interface de hauteur h , et p , taux de couverture moyen de ces derniers à l'interface puits-barrière :

$$\sigma_{puits} \propto h \sqrt{p(1-p)} \frac{d}{2 \cdot r_{\text{exciton}}} \frac{\delta E_g(x)}{\delta z} \quad (1.48)$$

Plus récemment, Ponomarev *et al.* ont proposé une approche plus sophistiquée au calcul de l'élargissement induit par l'effet de la rugosité aux interfaces d'un puits quantique.[PDL05]

Il y a donc deux causes possibles d'élargissement du pic d'émission : la rugosité aux interfaces du puits quantique et le désordre d'alliage.

Toutefois, la localisation des excitons par ces fluctuations de potentiels, si elle est évidente à température cryogénique (à 7 K, l'énergie d'agitation thermique $k_B T$ vaut 0,5 meV), l'est moins à température ambiante ($k_B T = 25$ meV). Dans le cas de matériaux (Al, Ga)N, si l'on considère la création d'îlots présentant une différence de composition de seulement 1 % alors la variation du gap du matériau (hors effets quantiques) est déjà comparable à l'agitation thermique. La création d'îlots nanométriques d'AlGaIn au sein d'une matrice d'AlGaIn à plus forte teneur en Aluminium sera donc a priori un mécanisme efficace pour localiser les excitons. On peut donc espérer de bonnes efficacités radiatives (ratio des intensités entre émission et excitation) dans ce type de matériau, même à température ambiante.

Le cas des interfaces rugueuses est moins évident et nécessite d'estimer *a minima* la variation du gap du puits avec des fluctuations d'épaisseur d'une monocouche atomique.

1.2.3 Méthodes de croissance de couches minces et de structures 3D à base de matériaux nitrures

La croissance de matériaux nitrures (GaN, AlN, InN ainsi que leurs alliages ternaires et quaternaires) peut s'effectuer via de nombreuses méthodes de dépôt. On distinguera en particulier les techniques de croissance en phase vapeur par dépôts chimique ou physique et celles d'épitaxie par jets moléculaires.

Dépôt en phase vapeur

D'une façon générale, les techniques de croissance privilégiées pour la croissance de semiconducteurs, tout du moins dans l'industrie, sont la CVD (Chemical Vapor Deposition) et la PVT (Physical Vapor Transport, sublimation d'une source solide à haute température, puis dépôt par condensation sur un germe). Elles permettent en effet des vitesses de croissance élevées sur de grandes surfaces de dépôt, tout en permettant une maintenance aisée et donc un coût par échantillon faible. On peut ainsi envisager d'utiliser des wafers de grande taille ou de réaliser de nombreuses croissances simultanées sur de nombreux wafers de dimensions plus réduites. Par exemple, l'industrie électronique a utilisé de façon normalisée des wafers de Si de diamètres 200 mm/9 pouces (1991) puis 300 mm/12 pouces (à partir de 2001) et enfin 450 mm/18 pouces (prévision pour 2012). On peut noter que l'augmentation de la taille des wafers est de 50 % à chaque étape et qu'elle s'accompagne d'une réduction de la taille des composants, suivant la feuille de route dite «loi» de Moore : c'est donc une importante économie d'échelle. Celle-ci varie selon le rapport surface du wafer/nombre de composants par wafer et est donc suffisamment importante pour justifier la mise à jour, extrêmement coûteuse, des technologies de fabrication.

Concernant les techniques de CVD, les deux principales techniques sont la MOCVD (Metal Organic CVD) et la HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy). Pour les matériaux nitrures, les précurseurs utilisés en MOCVD sont généralement l'ammoniac (NH_3) pour l'azote et les composés métaux-organiques triméthyles (TM) ou triéthyles (TE) formés avec le Ga, de l'Al ou de l'In (TMG, TMI, TMA, TEG...). De plus, des gaz porteurs H_2 et/ou N_2 sont utilisés. Ils servent à contrôler la circulation des gaz précédents dans l'enceinte. Cette dernière est maintenue sous vide primaire allant généralement du millibar à la pression atmosphérique. Une technique de croissance très similaire est la HVPE qui utilise des précurseurs chlorés (ex : GaCl_3). Du fait des vitesses de croissance importantes propres à cette méthode, elle est couramment utilisée pour produire des substrats épais, «quasi-bulk», sur lesquels des reprises de croissance par d'autres techniques sont possibles. D'un point de vue production, il est généralement signalé (surtout dans le domaine photovoltaïque qui nécessite une production de masse de grandes surfaces de matériaux) que les composés Ga, Al et en particulier In sont produits en quantité limitée. Ils ont donc un coût non négligeable et leur rareté impose également de songer à éliminer tout « gaspillage » durant la croissance ainsi qu'à leur possible récupération après la fin de vie des composants («reclaim»).

Dépôt par épitaxie par jets moléculaires

Une deuxième famille de techniques de croissance regroupe les différents systèmes d'épitaxie par jets moléculaires (EJM, Molecular Beam Epitaxy, MBE). Cette technique, principalement utilisée en recherche, tire son originalité de s'opérer sous ultra-vide et de permettre la production de matériaux de grande pureté ainsi que l'utilisation de techniques de caractérisation *in situ*. Les éléments sont apportés par évaporation de charges ultra-pures. Dans le cas des nitrures, cette appellation est quelque peu impropre puisque ce sont des jets atomiques de Ga, d'Al et d'In qui sont pulvérisés sur la surface. De plus, et de façon singulière comparée à la croissance par MBE pour d'autres familles de semiconducteurs, l'apport d'azote peut se faire sous différentes formes : dissociation de di-azote (N_2) par différentes méthodes, détaillées ci-après, ou utilisation d'ammoniac. Dans les deux cas, une certaine confusion règne quant à la dénomination : pour la croissance par ammoniac (NH_3 -MBE, ou plus rarement Am-MBE) on parle d'épitaxie en phase gazeuse (Gaz Source-MBE) ainsi que de Reactive-MBE (RMBE). La MBE assistée par plasma d'azote a trois appellations : PA-MBE, PIMBE (Plasma Induced MBE) et RF-MBE (Radio-Frequency MBE). Du fait de sa très grande stabilité thermique, le N_2 nécessite d'être dissocié pour former de l'azote atomique.[AHA⁺96] En PA-MBE, on utilise à cet usage une source radio-fréquence créant un plasma d'azote. Le plasma d'azote peut également être produit par résonance cyclotron-électronique (Electron Cyclotron Resonance, ECR). Toutefois, cette

méthode a été délaissée par la communauté nitrure car elle est limitée à des vitesses de croissance très faibles (de l'ordre de 40 nm par heure) et produit des matériaux de faible qualité due aux atomes d'azote ionisés dans le plasma. [Wid98]

Par exemple, les conditions de croissance par PA-MBE pour le GaN sont : température entre 700 et 800 °C et pression de N₂ de quelques 10⁻⁵ à 10⁻⁶ mbar. Dans ces conditions, la phase solide GaN n'est pas thermodynamiquement stable mais la réaction inverse (décomposition ; GaN(s) → Ga(l) + ½N₂(g)) est empêchée par la barrière cinétique à la décomposition. [NRR93][New97]

Les avantages de la croissance MBE sont principalement liés à la très basse pression régnant dans l'enceinte de croissance. Celle-ci va dépendre en grande partie des pressions partielles, et donc des flux, des différentes espèces pulvérisées dans la machine. Afin de conserver les qualités de cette technique (grande propreté des couches, régime moléculaire durant la croissance), il est nécessaire de travailler sous ultra-vide afin de maîtriser deux quantités : le libre-parcours moyen (λ) des atomes et le temps τ_c nécessaire à la contamination de la surface par une monocouche de molécules de gaz (cf. figure 1.17). La distance substrat-creuset étant de l'ordre du mètre, il est donc nécessaire d'être à des pressions inférieures à 10⁻⁵ mbar pour conserver un libre parcours moyen suffisant ainsi qu'un régime moléculaire. Pour de tels vides, le temps de contamination sera supérieur à quelques secondes, ce qui permet un très faible taux d'incorporation d'impuretés durant la croissance. En contre-partie, cela imposera de travailler avec des flux faibles, et donc d'avoir des vitesses de croissance limitées (inférieures au micromètre par heure). Le cas de la PA-MBE est particulier car il impose de se situer aux limites de la MBE. En effet, l'utilisation d'un plasma d'N impose de faire régner une pression de N₂, ne participant pas à la croissance, de quelques 10⁻⁵ mbar. Toutefois, la pression partielle en atomes d'N lui est très inférieure. Le flux d'N déterminant la vitesse de croissance, il en résulte des vitesses de croissance particulièrement faible, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres par heure. De plus forts flux d'N nécessiteraient un flux de N₂ plus important (mais incompatible avec la croissance MBE) ou l'amélioration du rendement des sources à plasma d'azote. Les flux d'azote atomique atteints sont de 10¹⁵ à 10¹⁶ atomes.cm⁻².s⁻¹.²⁶ La pression régnant dans la chambre imposera également d'être prudent lors de la réalisation d'hétérostructures. En effet, si des arrêts de croissance sont nécessaires, l'incorporation d'impureté peut alors être significative, en particulier sur les propriétés optiques.

On notera que le choix d'apporter l'azote sous une forme ou l'autre (*i.e. atomique ou gazeuse*) n'est pas anodin : il mènera en effet à des choix de conditions de croissance différents principalement liés au fait que le NH₃ stabilise la surface et permet donc d'utiliser des températures de croissance supérieures. Dans le cas de croissances de GaN 2D (couches planes) et 3D (boîtes quantiques, QDs) ainsi que d'AlGaIn, des conditions de croissance typiques sont synthétisées dans le tableau suivant (tab. 1.9) en fonction de la source d'azote utilisée.

Notons que l'effet de la température de croissance sur la morphologie de surface n'est pas mentionné. C'est en particulier celle-ci qui permettra la formation de boîtes quantiques. Il est également intéressant de noter que les morphologies de surface du GaN en fonction du rapport III/V suivent des comportements complètement opposés suivant que l'on utilise un plasma d'N ou du NH₃. [GLM⁺98] De façon générale, il n'est donc pas possible de comparer les résultats obtenus pour des croissances de nitrures réalisées par MBE assistée plasma ou ammoniac.²⁷

Dans le cas de croissances par PA-MBE, les rapports de flux métal/N seront par la suite dénommés riche métal (ou plus précisément riche-Ga, pour des raisons explicitées par la suite) et riche N, pour des ratios respectivement > 1 ou < 1.

26. Ce flux d'azote va aussi donner la température maximale de croissance en MBE. En effet, le GaN, l'AlN (et l'InN) vont se dissocier avec une énergie d'activation de 3-4 eV (loi d'Arrhénius avec un préfacteur de quelque 10³¹ atomes.cm⁻².s⁻¹). Pour qu'il y ait croissance, il faudra donc que le flux d'azote arrivant sur la surface soit au moins égal au flux d'N désorbant. Cela correspondra à des températures maximales de croissance aux alentours de 1000-1100 °C pour le GaN et l'AlN (800 °C pour l'InN). [ABD⁺96]

27. Tout du moins en ce qui concerne le rapport propriétés morphologiques/conditions de croissance.

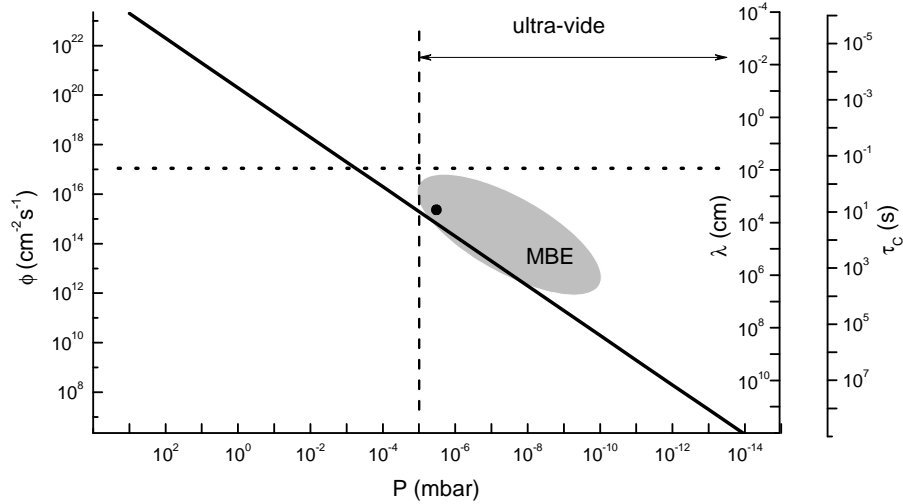


FIGURE 1.17 – Flux ϕ , libre parcours moyen λ et temps de formation d'une monocouche τ_c en fonction de la pression de travail. La relation entre les différents paramètres n'est juste qu'en ordre de grandeur. Sont également indiqués la zone de fonctionnement usuelle en MBE (zone grisée) ainsi que celle en PA-MBE (point noir). On retiendra que le flux est proportionnel à la pression alors que les deux autres paramètres lui sont inversement proportionnel.

	Rapport III/N	Morphologie de surface	Références
NH ₃ -MBE (GaN)	< 1	2D	[HCJ ⁺ 97]
	> 1	3D (surface rugueuse ou 3D)	[GLM ⁺ 98]
NH ₃ -MBE (AlGaN)	< 1	2D	[NBK ⁺ 08b]
	> 1	3D (boîtes quantiques, «QDs»)	[BNKT05]
PA-MBE (AlGaN)	< 1	3D	[CSG ⁺ 05]
PA-MBE (GaN)	< 1	rugueuse ou QDs	[THW ⁺ 97], [Dau08]
	> 1	2D	

TABLE 1.9 – Modes de croissance en fonction du ratio entre flux d'azote apportés sous forme ammoniac (NH₃-MBE) ou atomique (PA-MBE) et flux de métaux Ga ou Ga + Al.

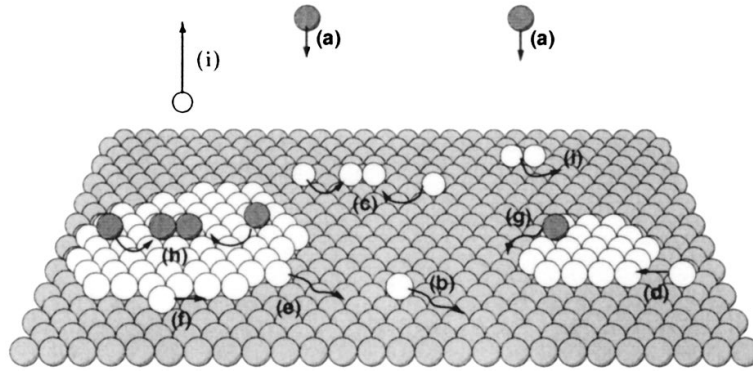


FIGURE 1.18 – Mécanismes de croissance en épitaxie : a. dépôt à un flux F (MC/s), b. h. diffusion en surface D , c. formation d'un dimère, d. attachement à un îlot déjà formé, e. f. diffusion et détachement d'une marche i. ré-évaporation. D'après [RV03]

Modèle de croissance de matériaux nitrures par PA-MBE La croissance par épitaxie par jets moléculaires est une croissance se déroulant loin de l'équilibre thermodynamique.²⁸ En effet, outre la dépose de matériaux et leur éventuelle désorption, elle laisse également une place prépondérante à des mécanismes se déroulant sur le front de croissance. En particulier, les phénomènes de diffusions en surface avant incorporation, ou désorption, sont particulièrement importants. On peut également y adjoindre d'éventuelles dissociations du matériau déjà déposé. Chacun de ces mécanismes est caractérisé par une énergie d'activation et celles-ci seront détaillées ci-après. Ces considérations sont d'autant plus vraies dans le cas de la croissance MBE de matériaux nitrures dans la mesure où les atomes d'azote adoptent un comportement tout à fait particulier. L'épitaxie par jets moléculaires des matériaux nitrures se déroule donc sous un vide poussé de quelques 10^{-5} mbar (ultra-vide)²⁹ et consiste à envoyer des jets atomiques (métaux Ga, Al et In, azote ainsi qu'éventuels dopants) sur un substrat chauffé à température T (cf. méthode des trois températures). Les flux de matériaux sont très faibles et par conséquent les vitesses de croissance sont peu importantes (de l'ordre de 200-300 nm dans notre cas, ou 0,2-0,4 monocouches par seconde). Il y a peu d'interactions entre atomes en amont du substrat (en particulier le libre parcours moyen des atomes est de l'ordre de grandeur de la distance cellule-substrat) et par conséquent tous les phénomènes de croissance se déroulent sur le substrat et sont d'ordre cinétique. Sur le substrat, il y a donc adsorption des atomes arrivant mais également diffusion, désorption, incorporation, nucléation ou encore décomposition. Tous ces phénomènes sont schématisés figure 1.18. La probabilité que surviennent l'un ou l'autre de ces phénomènes est décrite par l'inverse d'un taux r . Ce taux fait intervenir une énergie d'activation E_{act} ainsi qu'une fréquence de vibration A et les phénomènes sont thermiquement activés (loi d'Arrhenius, équation 1.49).

$$r \propto A \exp - \frac{E_{act}}{k_B T} \quad (1.49)$$

De plus, comme rappelé précédemment, la molécule de di-azote est extrêmement stable et ne sera pas dissociée aux températures usuelles de croissance.³⁰ Cela ne sera pas sans effet sur la croissance comme je le développerai ci-après. Une revue de détail est donnée dans [Mor08].

- **Adsorption** Lorsque les atomes arrivent sur la surface, ils sont adsorbés sur la surface par physisorption ou chimisorption (qui est une liaison forte de l'ordre de quelques eV).

28. Une croissance se déroule hors équilibre thermodynamique puisqu'à l'équilibre le taux de déposition, ou vitesse de croissance, est nul.

29. Il est à noter que la pression régnant dans la chambre, qui est dans la limite haute pour une croissance MBE, est majoritairement due aux flux de N_2 . Le taux de dissociation typique des cellules plasma étant de 1 %, il est nécessaire d'avoir un relativement fort flux de N_2 afin d'avoir un flux d'atomes d'N raisonnable.

30. Du fait de la triple liaison azote-azote, l'énergie de cohésion est de 9,9 eV par molécule. [ZBRF01][NAEN03]

Réaction	Énergie d'activation (eV)
Décomposition	3,1
Désorption	
Ga	2,2-2,76
N	6,1
Diffusion	
Ga-N	$1,45 \pm 0,25$ [LKLP97] [MLP99]

TABLE 1.10 – Énergies d'activation (expérimentales) pour la décomposition, la désorption et la diffusion pour le GaN. D'après [KWH⁺98].

- **Désorption** Une fois en surface les atomes ont une certaine probabilité de repartir de celle-ci. Pour ce faire, ils doivent franchir une barrière de potentiel, ou énergie d'activation, E_{des} . Dans le cas des atomes d'azote, il est admis que ces derniers s'évaporent sous forme de molécule N_2 après la rencontre de deux atomes atomiques N. Ceci est particulièrement intéressant, car si le flux d'azote est suffisant on peut considérer que la surface est couverte par une mer constituée d'azote. Lorsque le flux d'N est suffisant, la probabilité de rencontre entre N est importante et par conséquent leur désorption l'est aussi. On peut alors considérer que pour de fort flux d'azote, celui-ci est proche de l'équilibre thermodynamique, malgré la croissance par MBE.
- **Diffusion** Le déplacement des atomes en surface après adsorption est possible et est thermiquement activé. Il est généralement décrit par une marche aléatoire avec les atomes «sautant» de site en site cristallographiques. On introduit, pour décrire la probabilité de saut D (en $cm^2.s^{-1}$), une énergie d'activation E_{diff} . Il est alors intéressant de définir une longueur de diffusion l_{diff} , équation 1.50, décrivant la longueur parcourue par un adatome avant incorporation ou rencontre avec un (ou plusieurs) adatoms. Dans le premier cas, il y a typiquement incorporation en bord de marche (croissance «step-flow») et, dans le second, nucléation, *i. e.* formation d'îlots.

$$l_{diff} = \sqrt{D_{diff}\tau} = \sqrt{D_0\tau \exp\left(-\frac{E_{diff}}{k_B T}\right)} \quad (1.50)$$

- **Incorporation** La morphologie finale de la surface est une compétition entre phénomènes thermodynamiques (énergies de surface et d'interface) et cinétiques (énergies d'activation, en particulier pour la formation d'îlots). Ceci est vrai malgré le fait que la croissance MBE soit une technique cinétique hors équilibre (loin de l'équilibre thermodynamique). Suivant les conditions de croissance, et donc les énergies mises en jeu, on produira une surface 2D ou une morphologie 3D. En particulier, on distinguera trois cas. Une croissance 2D «Frank-Van der Merve» ou 3D, soit Volmer-Weber (VW), soit Stranski-Krastanow (SK). Les particularités de ces différents modes de croissance seront traités plus en détail dans le cas de la croissance de boîtes quantiques ou de couches 2D de GaN.
- **Décomposition** Enfin, si la température de croissance est élevée, il est possible d'«attaquer» le cristal déjà formé. L'énergie mise en jeu est ici l'énergie de liaison métal-N. Celle-ci étant relativement faible dans le cas des matériaux nitrures (en particulier GaN et InN), il est assez aisé de détruire ou rugosifier la surface à haute température.

Une compilation des énergies d'activation est donnée dans la table 1.10. Pour un aperçu complet sur le sujet de la nucléation et de la croissance épitaxiale, on pourra se reporter à [VSH84] [Ven86][Ven87][Ven94].

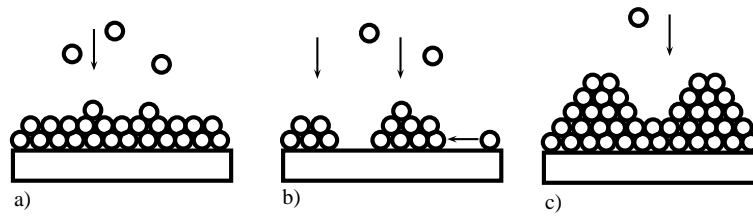


FIGURE 1.19 – Modes de croissance lors d'un dépôt en épitaxie sur un substrat : a. Franck-van der Merwe (2D), b. Volmer-Weber (3D) et c. Stranski-Krastanow (couche de mouillage 2D puis îlots 3D)

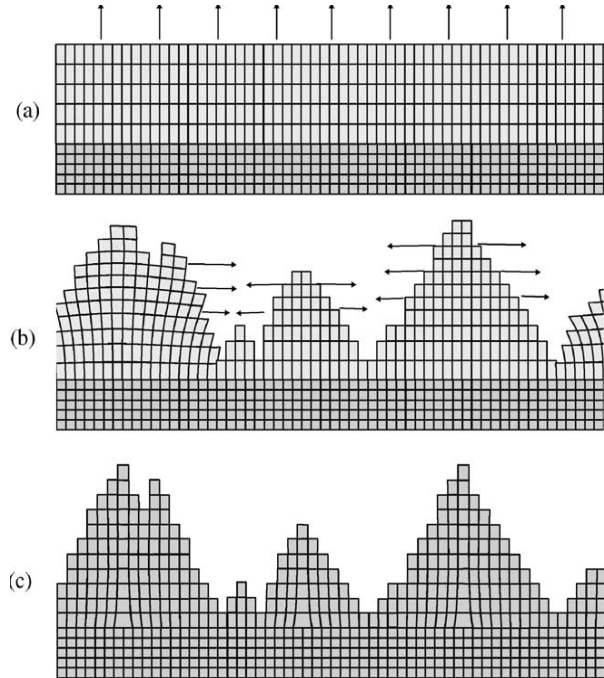


FIGURE 1.20 – Croissance SK lors du dépôt d'une couche de plus grand paramètre de maille que le substrat. La croissance débute par une couche de mouillage déformée de façon tétragonale, pseudomorphique au substrat (a) puis se poursuit en îlots partiellement relaxés (b). Enfin, des dislocations à l'interface peuvent se former et constituer une mode additionnel de relaxation. Les flèches indiquent la direction de la relaxation élastique. D'après [Tei02].

1.2.4 Modes de croissance 2D et 3D de matériaux nitrures par PA-MBE

Modes de croissance en hétéroépitaxie

On considère classiquement trois modes de croissance en hétéroépitaxie : Franck-Van der Merwe (FVM), Volmer-Weber (VW) et Stranski-Krastanow (SK). Le premier correspond au mode de croissance couche par couche alors que les deux suivants sont des modes de croissance en îlots nanométriques (boîtes quantiques) avec (SK) ou sans (VW) couche de mouillage sous-jacente (figure 1.19).

À l'origine, ces modes de croissance furent définis uniquement à partir de considérations sur les énergies de surface et d'interfaces. C'est donc une approche thermodynamique de la croissance, bien que des phénomènes cinétiques aient aussi un rôle important lors des étapes de nucléation (lors de la nucléation des boîtes quantiques mais également lors de la croissance en îlot de la couche de mouillage, pour des épaisseurs déposées inférieures à la mono-couche atomique, dites croissances submonocouches).

Dans le cas de la croissance SK, la croissance commence couche par couche en étant accordée en paramètre de maille au substrat. Cela entraîne une accumulation de contrainte, et à partir d'une épaisseur limite déposée (généralement 1 à 3 monocouches), il ne peut plus y avoir accumulation de

contrainte supplémentaire. Cette dernière est alors relaxée élastiquement par formation d'îlots 3D. Ces derniers peuvent être totalement ou partiellement relaxés³¹ et contenir ou non des dislocations à l'interface couche de mouillage-îlots (figure 1.20). Généralement, la croissance FVM n'est pas accessible en MBE car elle nécessite une croissance proche de l'équilibre thermodynamique à des températures de croissance basses (et à de faibles désaccords de paramètre de maille, idéalement en homoépitaxie). À ces trois modes «classiques» de croissance (car définis dès 1958, voir [BP72] [BvdM86]), on peut ajouter quatre modes de croissance additionnels, couramment rencontrés en MBE : [Sch00][Sch03]

- colonnaire : lors de la croissance par îlots, ceux-ci peuvent coalescer et continuer à croître en colonnes. La jonction entre ces colonnes est source de défauts, d'autant plus que ces dernières peuvent être désorientées les unes par rapports aux autres.³²
- par avancée de marche («step-flow») : celle-ci est distincte d'une croissance couche par couche. Elle se produit généralement lors de l'utilisation de substrats présentant une forte densité de marches (substrats «off-axis»). Elle a lieu lorsque la diffusion des adatoms est suffisante pour que ceux-ci viennent préférentiellement s'incorporer en bord de marche, sans nucléation sur les terrasses.
- par «step bunching»
- en spirale autour d'une dislocation («screw-island»).

Croissance «step-flow», nucléation 2D et oscillations RHEED Le passage d'une croissance par coalescence d'îlots 2D à une croissance par avancée de marche («step-flow») est particulièrement intéressant à approfondir. En effet, le premier permettra la mesure des vitesses de croissance alors que le second est synonyme d'une croissance 2D avec une très faible rugosité de surface (de l'ordre de quelques monocouches atomiques). Ce dernier sera donc particulièrement intéressant si l'on souhaite faire croître des hétérostructures puits quantiques/barrières avec des interfaces lisses. C'est aussi pourquoi des substrats «off-axis», présentant une forte densité de marches atomiques, sont fréquemment utilisés afin de rendre plus aisées les croissances de couches 2D lisses.

Le passage d'un mode de croissance à l'autre est un phénomène purement cinétique. Il dépend en particulier de deux longueurs caractéristiques : la distance moyenne entre deux marches atomiques λ_S et le libre parcours moyen λ_0 d'un adatome sur la surface avant évaporation ou incorporation. En pratique, le taux de couverture de la surface varie avec le flux déposé J et la température du substrat T .

En effet, la concentration n_S d'adatoms sur la surface varie comme (équation 1.51) :

$$n_S \propto \frac{J\lambda_0^2}{\lambda_S^2} \quad (1.51)$$

Le passage d'un mode de croissance à l'autre est donc contrôlé, outre par le choix du substrat et la densité de marche avant croissance, par la température de croissance et le flux de matériau. En pratique, des températures de croissance suffisamment hautes vont entraîner de grandes longueurs de diffusion et une forte probabilité d'incorporation en bord de marche. De même, pour de forts flux, la probabilité d'atteindre un bord de marche s'accroît.

Lors de la croissance par nucléation 2D, les atomes envoyés sur la surface vont nucléer en îlots 2D dont la coalescence va mener au remplissage d'une monocouche atomique. En pratique, cela donne lieu au phénomène d'oscillation RHEED, l'intensité du diagramme de diffraction oscillant périodiquement avec le taux de couverture de la surface.

31. L'état de relaxation n'est généralement pas homogène sur tout l'îlot et dépend également du rapport de forme hauteur sur largeur. À faible rapport l'îlot sera très contraint alors qu'un îlot à haut rapport, de géométrie fil, sera quasi relaxé.[SB99]

32. Cette désorientation sera par exemple responsable de l'élargissement des réflexions symétriques lors de mesures par diffraction X (mesure du «twist» sur des scan- ω).

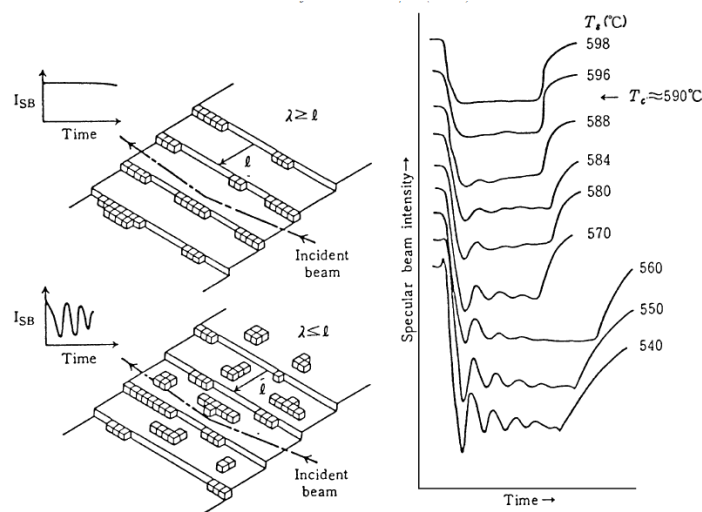


FIGURE 1.21 – Schéma de la surface durant la croissance en condition «step-flow» (en haut) et de nucléation 2D (en bas) Les diagrammes RHEED correspondant sont également représentés pour différentes températures de croissance, permettant le passage d'un mode à l'autre. D'après [Nis04].

Afin de parfaitement contrôler le dépôt (en déposant par exemple précisément un nombre donné de monocouches) on pourrait être tenté de réaliser les croissances en conditions de nucléation 2D. En pratique, et particulièrement dans le cas des nitrures d'éléments III, cela n'est pas possible car une rugosité moyenne se met en place. Les oscillations RHEED s'amortissent et finissent par disparaître.³³

Croissance de couches bidimensionnelles

Croissance des matériaux binaires GaN et AlN La maîtrise de la croissance de ces deux matériaux est essentielle pour réaliser des super-réseaux (empilements) de puits quantiques GaN dans AlN. Afin de réaliser une émission lumineuse intense à une longueur d'onde donnée, il est souhaitable de réaliser des interfaces lisses (ne présentant que des variations d'épaisseur de l'ordre de la monocouche atomique). Par conséquent, il convient de connaître des conditions de croissance favorisant la croissance de couches 2D lisses. Pour ces deux matériaux, il existe trois régimes de croissances : formation de goutte sur la surface, régime avec couche dynamiquement stable en surface et rugosification.

cas du GaN Il est bien connu que la croissance du GaN est très dépendante du rapport de flux III/N.[HAC⁺00] Ainsi, des croissances en condition riche-N, à des températures de substrat aux alentours de 700 °C, favoriseront une croissance couche par couche. Celle-ci est à l'origine des oscillations RHEED. Toutefois, elle n'est pas favorable à la croissance de couche épaisses puisqu'après un faible nombre de monocouches déposées, une rugosité de surface moyenne se développe et les oscillations disparaissent. En condition riche-métal, une bicouche stable de Ga se forme, favorisant la croissance 2D. En effet, cette dernière réduit l'énergie libre de surface et permet la création d'un canal de diffusion de l'azote entre les couches de métal en surface. Toutefois, il est possible d'obtenir de la croissance en bord de marche même en condition riche-N, en activant la diffusion du Ga en augmentant la température du substrat. Une approche théorique prenant en compte les énergies d'activation pour la diffusion du Ga et de l'azote a été proposée par Zywietz *et al.* [ZNS98]. Elle permet en particulier de lier rapport de flux III/N et morphologie de surface.

33. Il est toutefois à noter que le nombre d'oscillations avant amortissement dépend du flux de Ga ou d'Al. Pour de faibles flux, il est possible d'avoir plusieurs dizaines d'oscillation avant amortissement. A contrario, pour des flux de métaux proche du flux d'azote atomique, les oscillations s'amortissent très rapidement, après seulement quelques monocouches déposées.

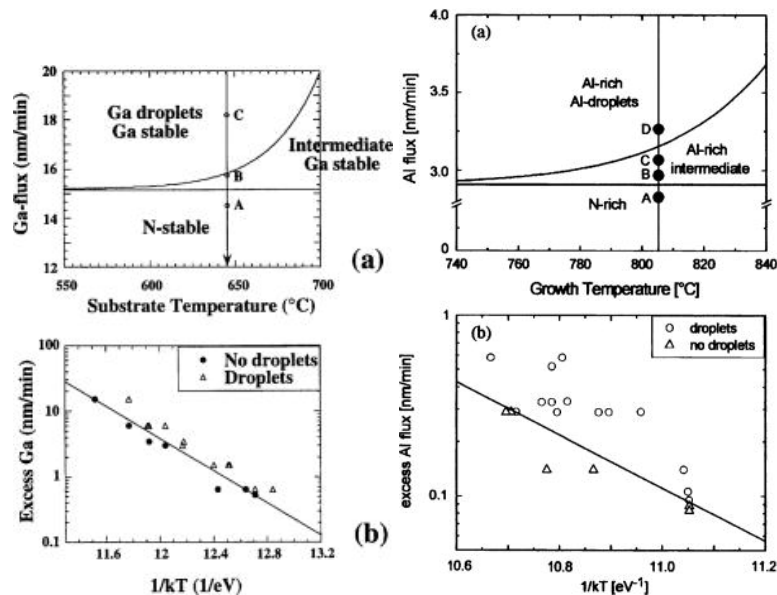


FIGURE 1.22 – a. Régimes de croissance en fonction du flux de métal et de la température de croissance b. Frontière entre régime libre de goutte ou non en fonction du flux de métal et de l'inverse de la température de croissance. À gauche, données pour le couple Ga/GaN, d'après [HAC⁺00] et à droite pour celui Al/AlN, d'après [KAG⁺03].

Pour des conditions de croissance riche-N, la diffusion des atomes d'N est très faible et la surface est recouverte d'atomes d'N. Cela entraîne une faible longueur de diffusion des atomes de Ga à cause des fortes liaisons Ga-N formées. Pour des températures de croissance usuelles, on assiste à une rugosification de la surface ainsi qu'à la formation de défauts lorsque les atomes de Ga ayant une longueur de diffusion et une énergie insuffisantes ne s'incorporent pas sur leurs sites cristallographiques. Lorsque l'on se place du côté des conditions riche-Ga, on constate que l'énergie de diffusion pour le Ga est faible (à cause de la présence de liaisons Ga-Ga faibles) et que le Ga en surface peut se comporter comme un film «liquide». Par conséquent, les atomes de Ga sont très mobiles sur la surface et peuvent explorer cette dernière jusqu'à s'incorporer sur leurs sites cristallographiques. On produit alors des surfaces planes 2D avec des croissances de type «step-flow», et une réduction de la densité de défauts.[ZNS98]

Une configuration stable lors de la croissance par PA-MBE de GaN en condition riche-Ga est la formation d'une bicouche de Ga en surface du GaN.[ABMG⁺01][ABJ⁺02][ABM⁺03] Les taux de couverture en Ga sur une surface de GaN (monocouche et bicouche de Ga) sont présentés figure 1.23.

cas de l'AlN Le cas de l'AlN est très similaire à celui du GaN concernant l'influence du rapport de flux sur le mode de croissance.[KAG⁺03] Toutefois, la diffusion et la désorption de l'Al sont très inférieures à celles du Ga. Généralement, la croissance d'AlN s'effectue donc à des températures supérieures à 750-800 °C.

On peut noter, figure 1.22a, que la température de croissance pour obtenir des couches 2D est typiquement de l'ordre de 650-700 °C pour le GaN alors que pour l'AlN elle est dans la gamme 750-800 °C. Cet écart s'explique par le rapport des longueurs de diffusion entre Ga et Al. D'autre part, la pente de la droite entre surface avec ou sans goutte en fonction de la température de croissance, figure 1.22b, est plus forte pour l'AlN que pour le GaN, ceci provenant de la plus forte désorption du Ga par rapport à l'Al.

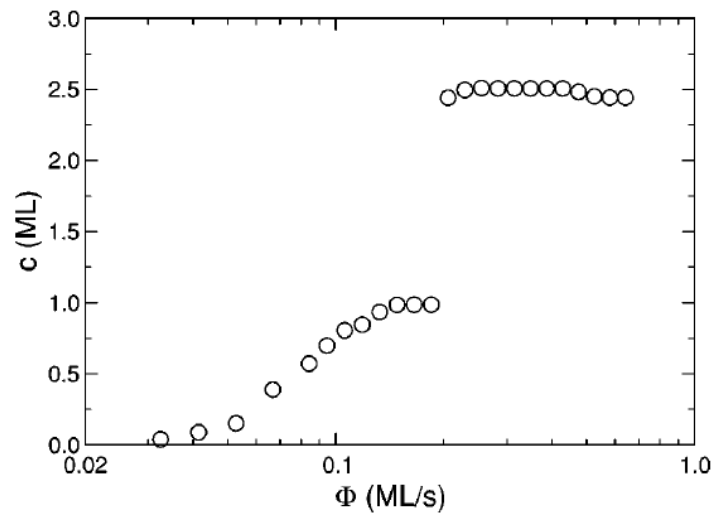


FIGURE 1.23 – Taux de couverture en Ga en fonction du flux de Ga. On note en particulier l'existence d'un plateau pour des flux de Ga de 0,2 à 0,7 MC/s d'une couverture de Ga de 2,5 MC correspondant à une bicouche stable de Ga. D'après [ABM⁺03]

Croissance de couches d'AlGaN D'un point de vue général, l'utilisation d'alliages semiconducteurs permet d'ajuster les propriétés optiques, structurales et électroniques en choisissant le ratio entre les constituants «élémentaires» (par exemple, constituants binaires dans le cas d'un alliage ternaire) du matériau considéré. Dans le cas des matériaux AlGa_xN et de leur croissance par PA-MBE, la première question est de savoir ce qui contrôle la teneur finale en métaux de l'alliage parmi les différents rapports de flux existants (Ga/Al, Al+Ga/Al, Al/N, Al+Ga/N ...)

L'effet du rapport de flux III/N sur l'incorporation du Ga et de l'Al est bien connu.[AR99] Il a été montré que pour des conditions riche-N, la teneur en Al de l'alliage est contrôlée par le rapport des flux Al/Al+Ga, celle du Ga par le rapport Ga/Al+Ga. Lorsque les conditions sont riche-métal, la teneur en Al est alors donnée par le ratio Al/N alors que la teneur en Ga est limitée par le flux d'N. Ainsi, quel que soit le ratio III/N, la totalité de l'Al est incorporée (sauf si le flux d'Al est supérieur au flux d'N, on forme dans ce cas une couche d'AlN avec éventuellement du Ga en surface). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'énergie de cohésion pour la liaison Al-N (2,88 eV) [KC06] est notablement plus élevée que celle de la liaison Ga-N (2,20 eV)³⁴. Aux températures de croissances usuelles en MBE de nitrures d'éléments III (650-800°C), la différence d'énergie de cohésion entre les deux espèces (680 meV) est 7 à 9 fois plus élevée que l'agitation thermique. [IM02] Cela est suffisant pour permettre des relations d'échange entre Ga et Al au profit de l'Al.

Afin de réaliser une croissance bidimensionnelle, on peut choisir de maintenir un excès de Ga sur la surface durant la croissance. Cela implique de choisir des températures de croissance suffisamment basses (*i.e.* < 750 °C) afin de limiter la désorption du Ga sur le front de croissance. Il a été montré qu'il est possible d'obtenir un régime stable dans le cas de la croissance d'AlGa_xN. Il est ainsi possible de maintenir, comme dans le cas du GaN, une bicouche de Ga en surface. [Gui07] Toutefois, contrairement au cas du GaN, on observe pour l'AlGa_xN une transition abrupte entre accumulation de Ga sous forme de gouttes et rugosification (pour des teneurs en Al supérieures à environ 35 %). Ce résultat, qui peut sembler paradoxal, s'explique sans doute par le fait que la diffusion du Ga et surtout de l'Al est aussi dépendante du taux d'Al dans la couche. Ainsi au-delà de 35 % d'Al, la diffusion de l'Al devient très faible et la présence de Ga en surface ne suffit plus à assurer une diffusion suffisante

34. L'énergie de cohésion est de 8,7 eV pour le GaN, soit $8,7/4 = 2,18$ eV par liaison.[NN96]

des deux espèces atomiques sur le front de croissance : la surface devient rugueuse.

Il n'existe pas à l'heure actuelle de modélisation théorique rigoureuse de l'influence des conditions de croissance (rapport des flux III/N et température de croissance) sur la diffusion des atomes d'Al, Ga et N dans le cas de surfaces d'AlGa_N. Toutefois, il est possible de modéliser la diffusion d'atomes de Ga, d'Al ou d'N sur des surfaces de GaN (ou d'AlN), puis de traiter séparément la diffusion de chaque espèce pour simuler la croissance d'une couche d'AlGa_N. [SOHH06] On utilise pour cela un formalisme similaire à celui donné dans la partie 1.2.3 en utilisant les énergies d'activation pour la diffusion correspondant aux différentes combinaisons flux de métal/termination de la surface possibles. Par exemple, on considèrera le cas du Ga diffusant sur une surface GaN riche-Ga et de l'Al sur la même surface pour modéliser la croissance d'une couche d'AlGa_N en condition riche métal sur une surface de GaN.

Des valeurs d'énergie d'activation pour la diffusion pour différentes combinaisons sont données table 1.11. Le cas de la diffusion d'un adatome d'Al sur une surface GaN est particulier. Dans ce cas, il est énergétiquement favorable pour ce dernier de remplacer un atome de Ga de la couche GaN. Cela abaisse également la barrière à la diffusion de l'Al. De manière générale, on remarque que :

1. les atomes de Ga diffusent davantage que ceux d'Al,
2. la diffusion est facilitée en condition riche-métal,
3. les atomes de Ga diffusent moins sur une surface d'AlN que GaN. Résultat *a priori* valable dans le cas d'une surface d'AlGa_N, avec la diffusion diminuant avec la concentration en Al. Dans le cas de croissance MOVPE, Narita *et al.* ont ainsi constaté expérimentalement une augmentation de la barrière à la diffusion pour le Ga sur une surface d'AlGa_N lorsque la teneur x en Al augmente (1,23 eV pour x = 5 %, 1,84 eV pour x = 10 % et 2,72 eV pour x = 15 %). [NHYS06]
4. enfin, la diffusion des atomes N est très faible comparée à celle du Ga et de l'Al, lorsque la surface est terminée par de l'azote.

Diagramme de croissance pour l'AlGa_N En 2010, Mizerov *et al.* ont proposé un diagramme de croissance pour l'AlGa_N dans le cas de la PA-MBE (figure 1.24). [MJKI10] Ils présentent en particulier que, même pour des températures de croissance basses (700 °C) et de faibles teneurs en Al, il est nécessaire d'utiliser de forts flux de Ga pour maintenir la surface 2D. Durant leurs croissances, sur substrat Al₂O₃ et avec un flux d'azote équivalent à 0,5 MC.s⁻¹, un flux de Ga de 0,55 MC.s⁻¹, comparable au flux d'N atomique, est ainsi utilisé pour garder la surface 2D. Ce résultat est toutefois intrigant puisque le diagramme de croissance proposé montre des taux de désorption du Ga supérieurs à cette valeur pour x > 0,7. Leur diagramme illustre également la difficulté de garder la surface 2D et libre de goutte de Ga pour des teneurs en Al supérieures à 50 %. En effet, il semblerait que pour de telles teneur en Al, la désorption de Ga soit si forte que même pour de plus faible flux de Ga conduisant à une surface 3D, il puisse également y avoir présence de gouttes Ga sur la surface.

Leurs résultats mettent également en lumière l'influence de l'état de contrainte de l'AlGa_N sur le taux d'incorporation de Ga. Ainsi, plus la contrainte (en compression) est importante, moins il y a de Ga incorporé (à température de croissance identique). Une étude présentant la vitesse de croissance en fonction de la température de croissance pour différent état de contrainte (résultant du choix du substrat, GaN ou Al₂O₃), montre ainsi que la désorption du Ga est influencée par la contrainte. [MJY⁺10]

Alliages ternaires ou quaternaires contenant de l'Indium Bien que ce manuscrit se focalise sur la croissance et la caractérisation d'alliages nitrures ne contenant pas d'indium, il me semble nécessaire d'aborder de façon synthétique les caractéristiques structurales et optiques de tels matériaux. Seront seulement traités les cas de l'InGa_N et de l'InAlGa_N, bien que récemment des couches d'InAlN de bonne qualité, couvrant toute la plage de composition entre InN et AlN, aient été réalisées par

adatom/surface et terminaison de la surface	Énergie d'activation pour la diffusion (eV)	Références
Ga/GaN(0001)		
riche-Ga (bicouche Ga "1 x 1")	0,4	[ZNS98]
	0,32	[JGT ⁺ 08][GJR ⁺ 09] [JSS09a]
	0,39	[TSMD05]
(bicouche GaN)	0,72	[TSMD05]
riche-N	1,75	[ZNS98][JGT ⁺ 08][GJR ⁺ 09]
N/GaN(0001)		
riche-Ga	1,4	[ZNS98]
	0,76	[TSMD05]
(bicouche GaN)	1,12	[TSMD05]
riche-N	3,17	[GJR ⁺ 09][JGT ⁺ 08]
Al/AlN(0001)		
riche-Al	1,17	[JGT ⁺ 08] [JSS09a]
riche-N	2,28	[JGT ⁺ 08] [JSS09a]
Ga/AlN(0001)		
riche-Al	0,99	[JGT ⁺ 08] [JSS09a]
riche-N	1,96	[JGT ⁺ 08][JSS09a]
N/AlN(0001)		
riche-Al	0,62	[JSS09a]
riche-N	2,62	[JSS09a]
	2,59	[JGT ⁺ 08]
Al/GaN		
riche-Ga (bicouche GaN)	0,66	[GDCT10]
	0,56	[JGT ⁺ 08]
échange Ga-Al	0,43	[GDCT10]
riche-N	2	[JGT ⁺ 08]

TABLE 1.11 – Énergies d'activation pour la diffusion (calcul) pour l'Al, le Ga et l'N et diverses surfaces et terminaisons de surface. Toutes les valeurs correspondent au cas de la croissance plan (0001), sans contrainte.

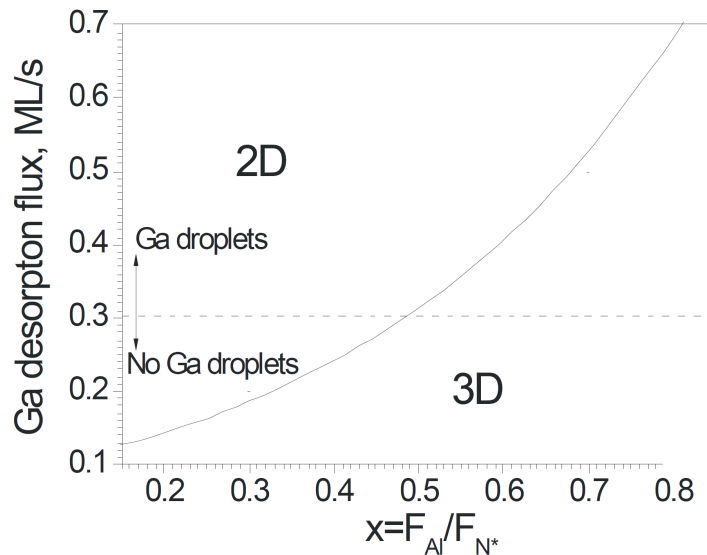


FIGURE 1.24 – Diagramme de croissance pour des couches d'AlGaIn sur toute la plage de croissance, sur substrat Al_2O_3 . D'après [MJKI10].

PA-MBE. [LDN⁺01] [SSS⁺07] [FGGC08] Notons également qu'il est possible d'utiliser l'indium comme surfactant durant la croissance d'AlGaIn par PA-MBE. [MDBA⁺03] Pour des conditions de croissance appropriées (basse température de croissance pour limiter la désorption de l'indium, rapport de flux $(Al + Ga)/N \geq 1$), il n'y aura pas incorporation de l'indium dans le matériau. En revanche, celui-ci formera un film «liquide» d'une monocouche atomique sur le front de croissance. Celui-ci permet de garder la surface 2D par diminution de l'énergie de surface. De plus, des calculs théoriques ont montré que la diffusion des atomes sur le front de croissance se trouve augmentée en présence d'un tel film.

InAlGaIn et InGaIn L'incorporation d'indium est très intéressante d'un point de vue optoélectronique. En effet, de façon simplificatrice, l'indium «s'incorpore mal» que ce soit dans le GaIn ou dans l'AlGaIn. Il en résulte, du fait de son énergie de gap (0,7 eV) bien plus réduite que celle de l'AlN ou du GaIn, de forts effets de localisation des porteurs. Cette tendance naturelle (*i.e.* intrinsèque à la croissance) permet de contrecarrer les effets de piégeage non-radiatifs des porteurs sur les nombreux défauts des matériaux nitrures.

Il en résulte des efficacités quantiques internes très élevées (de l'ordre de 70 %), totalement insperées dans des matériaux de qualité cristallographique très limitée. Cela a permis en particulier de réaliser des diodes électroluminescentes (ainsi que des diodes lasers) de forte puissance émettant dans le proche ultra-violet, le bleu et le vert, diodes que l'on retrouve aujourd'hui dans de nombreuses applications (lecteurs optiques par exemple). [Nak98]

En prenant certaines précautions, il est possible de faire des analogies entre les cas, très étudiés, de l'InGaIn et de l'InAlGaIn, et celui du ternaire AlGaIn. En particulier, on citera :

- l'utilisation d'un surfactant : In dans le cas du GaIn ou de l'AlGaIn mais également Ga dans le cas d'une croissance d'AlGaIn avec un excès suffisant de Ga,
- des phénomènes de ségrégation : présence de domaines présentant du confinement (quantique ou non) au sein d'une matrice de plus grand gap.

La présence d'indium produit donc des zones de localisations des excitons. Comme schématisé figure 1.25, cette localisation entraîne une émission dans le gap du matériau. On observe par conséquent un fort Stokes-like shift entre raie d'émission et bande d'absorption. Un phénomène similaire peut se produire dans des couches d'AlGaIn présentant des inhomogénéités de teneur en Al à l'échelle nanométrique.

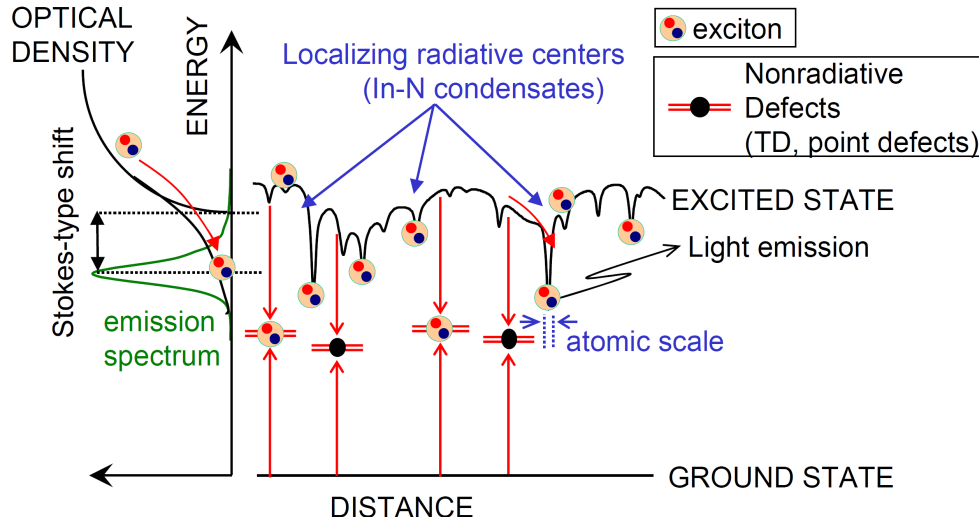


FIGURE 1.25 – Représentation schématique de l'effet de la présence de cluster dus à l'In. Ceux-ci provoquent des creux de potentiels localisant les excitons et induisent donc du Stokes-shift. D'après [CUO⁺06].

Compétition cinétique/thermodynamique et application à la croissance auto-assemblée de boîtes quantiques GaN/AlN et de fils quantiques (Al)GaN

Dans cette partie, j'introduirai la notion de croissance auto-organisée ainsi que son application au cas de la croissance de boîtes quantiques GaN dans une matrice d'AlN. En particulier, j'insisterai sur la compétition entre phénomènes thermodynamiques et phénomènes cinétiques lors de la création de nanostructures par MBE.

Comme d'autres techniques de croissance dites «bottom-up»³⁵, la MBE consiste à déposer, ici sous ultra-vide, des atomes sur une surface. Un ensemble de phénomènes de croissance (diffusion, évaporation, nucléation...) va alors permettre leur organisation sur la surface. C'est donc par nature une méthode hors équilibre thermodynamique et la nature des (nano)structures ainsi créées va dépendre d'une compétition entre phénomènes cinétiques et phénomènes thermodynamiques.[BCK05] Pour caractériser la nature d'une croissance, on considère généralement le rapport entre diffusion en surface D et vitesse de dépôt F . La première est liée à la diffusion thermiquement activée et aléatoire des atomes adsorbés sur la surface (marche brownienne). La probabilité de saut d'un site d'adsorption au suivant est liée au franchissement d'une barrière de potentiel (ou énergie d'activation) décrite par une loi d'Arrhénius (équation 1.52).

$$D \propto a^2 \exp - \frac{E_{act}}{k_B T} \quad (1.52)$$

avec a distance entre deux sites de nucléation, E_{act} barrière à la diffusion (en eV).

La constante D est alors définie comme la racine carrée de la distance parcourue par un atome sur la surface *par unité de temps*. Le ratio D/F décrit alors la cinétique de croissance : de grandes valeurs de D/F décrivent une croissance proche de l'équilibre alors que de petites valeurs décrivent des croissances gouvernées par la cinétique.[BCK05] La croissance de boîtes quantiques par relaxation des contraintes est alors considérée comme un phénomène intermédiaire entre équilibre et cinétique.

35. *i. e.* consistant à la croissance d'un matériau à partir de l'empilement en couches successives de ces constituants élémentaires.

Nucléation D est aussi reliée au phénomène de nucléation : en effet, ce paramètre décrit la possibilité qu'un atome en rencontre un second et forme un îlot métastable. Une fois les précurseurs nucléés l'atome suivant peut soit : former un nouveau précurseur, soit venir s'attacher au bord d'un îlot déjà formé.

La densité d'îlot N sera donnée par : $N \propto \frac{D^p}{F^q}$ avec p et q dépendant des conditions de croissance.[ZL97]

Généralement, on considère $p = q = -\chi$, ce qui permet d'introduire un coefficient d'échelle $\chi = \frac{i}{i+2}$ où i est la taille critique d'un cluster d'adatoms.³⁶

Croissance Stranski-Krastanow de boîtes quantiques GaN dans AlN Un cas particulier, est la croissance par transition Stranski-Krastanow de boîtes quantiques. Celle-ci provient de la relaxation de l'énergie élastique accumulée lors de la croissance en hétéroépitaxie de deux semiconducteurs possédant des paramètres de maille différents. Il se forme alors, après une épaisseur critique de matériau déposé, des îlots de taille nanométrique complètement ou partiellement relaxés.

La création de telles nanostructures est donc liée à la thermodynamique du système (compétition entre énergie de surface et relaxation de l'énergie élastique accumulée) mais est également liée à des effets cinétiques (la morphologie et leur taille sont en particulier dépendant de la cinétique de croissance). Pour s'en convaincre, on peut citer le cas des nanofils GaN sur Si(111) dont la transition de forme entre un îlot (non SK) et un fil à facette verticale est due à la thermodynamique mais dont la nucléation dépend de la cinétique (croissance à haute température pour avoir le maximum de diffusion ainsi que rapport III/N faible pour favoriser la nucléation d'une faible densité de précurseurs).[LBRD09][KCTR10][CGTHR10] Ceci est illustré figure 1.26 montrant le suivi d'intensité RHEED sur une tige de diffraction correspondant au GaN ainsi qu'aux taches de Bragg du GaN après transition 2D-3D. Il montre deux grandes étapes : l'une de nucléation (étape I) et l'autre de croissance 3D de type boîte puis fil (étapes II à VI).

La compétition entre cinétique et thermodynamique est particulièrement bien illustrée par l'utilisation des diagrammes de Wulff *cinétique* pour prédire les formes d'équilibre.[DSCM05] Lors d'une croissance de boîtes quantiques, la géométrie de la boîte dépend de la minimisation de l'énergie de surface. En réalité, cela ne permet de prévoir que la forme du système hors croissance à l'équilibre thermodynamique (diagramme de Wulff), la géométrie de la boîte quantique dépendant également de la cinétique de croissance.

La vitesse de croissance d'une facette dépend de la cinétique particulière (diffusion, adsorption, désorption) à l'orientation cristalline dont elle relève.[SYK⁺08][SYLH09][JSS09b] Il est à noter que le diagramme de Wulff cinétique sera donc dépendant des conditions de croissance mais également de la méthode de croissance. Il a par exemple été appliqué par Chen *et al.* au cas de la croissance de fils GaN crus par MOCVD sans catalyseurs.[CPMSG⁺10] Pour une application de cette méthode au cas de la croissance de boîtes quantiques GaN et de nanofils AlGaN, se référer à [SYLH09].

Dans le cas de la PA-MBE, cette compétition thermodynamique/cinétique permet également de faire croître des structures 3D. Globalement, la croissance de nanofils se fait ainsi à haute température et ratio III/N $\ll 1$, alors que celle de boîtes est réalisée dans des conditions moins riche azote et à plus basse température. A contrario, la croissance de couches 2D se fait en condition riche-métal, à des températures comparables à celle des boîtes. De plus, on peut retenir que les croissances d'AlN se font à plus haute température que celle de GaN, afin d'activer la diffusion de l'Al. Des nanofils d'(Al,Ga)N ont ainsi été obtenus par PA-MBE, ainsi que des hétérostructures en colonnes Al(Ga)N/GaN/Al(Ga)N.[RCSG⁺03] Sekiguchi *et al.* ont montré la faisabilité de réaliser des diodes

36. c'est-à-dire qu'en rajoutant un atome à un îlot ayant atteint la taille critique celui-ci devient stable : même si des atomes s'en détachent, la probabilité d'incorporation de nouveaux adatoms est suffisante pour que l'îlot grandisse et ne disparaisse pas. Par exemple, un système pour lequel des dimères sont stables sera défini par $i = 1$ (ou $\chi = -1/3$).[Bru98]

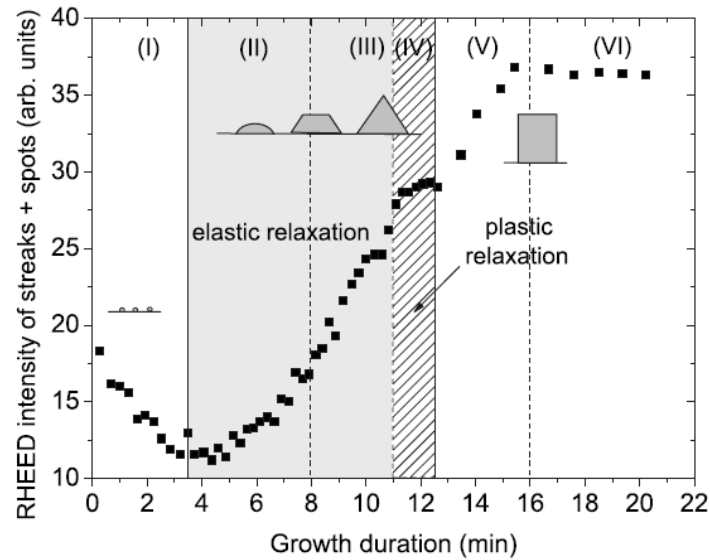


FIGURE 1.26 – Suivi de l'intensité RHEED pour le GaN et l'AlN lors du dépôt de GaN en condition de croissance nanofils. La baisse en intensité durant la phase I correspond à une phase de nucléation avec couverture de l'AlN par du Ga et du GaN. L'augmentation d'intensité, après 4 minutes de croissance, correspond à la diffraction à travers des structures GaN tridimensionnelles (l'intensité RHEED est proportionnelle au volume de matière diffractant). Les différentes morphologies après transition 2D-3D sont également schématisées. D'après [CKG⁺10]

électroluminescentes UV (à 350 nm) grâce à des structures colonnaires n-GaN/n-AlGaIn/zone active GaN/AlGaIn/p-AlGaIn/p-GaN.[SKK08]. En PA-MBE, la teneur en Al des nanocolonnes d'AlGaIn est comprise entre 0 et 60 % et des nanocolonnes d'AlN ont également été obtenues. La zone entre 60 et 100 % en Al semble difficile à combler, en partie à cause de la forte désorption du Ga aux températures de croissance nécessaire à une diffusion de l'Al suffisante à ces compositions. Le tableau 1.12 synthétise les conditions de croissance utilisées en PA-MBE pour faire croître des nanocolonnes (Al,Ga)N.

Il est à noter que des nanofils d'AlGaIn (sur base GaN) ont également été obtenus par PA-MBE pour des rapports de flux ϕ_{III}/ϕ_N proches de la stœchiométrie et à des températures de croissance modérées (figure : 1.27).[PBGD11] Il semblerait que pour des nanofils AlGaIn, malgré des conditions de croissance riche-N, la teneur en Al du fil soit plutôt déterminée par ϕ_{Al}/ϕ_N . Le mode de croissance particulier des nanofils en PA-MBE (sans catalyseur et induit par la diffusion des adatoms le long des facettes avant incorporation au sommet) est sans doute à l'origine de ce phénomène. Il est ainsi probable que la teneur en Al soit due à l'incorporation directe des atomes d'Al arrivant sur le sommet du fil, avec très peu de diffusion. La forte diffusion des atomes de Ga depuis la surface induirait par contre une augmentation du taux de Ga au sommet du fil. Dans ces conditions, on se retrouverait avec un sommet de fil ayant une forte quantité d'atomes de Ga, pouvant localement permettre d'atteindre des flux de Ga + Al supérieurs ou égaux au flux d'N. On voit ici que, dans le cas de la croissance de nanofils d'AlGaIn, la forte différence de diffusion entre Al et Ga est prépondérante quant aux composition et homogénéité de l'alliage.

La croissance par MBE de matériaux nitrures d'éléments III, se déroulant par essence loin de l'équilibre thermodynamique, est donc une compétition entre cinétique et thermodynamique. En jouant sur les conditions de croissance (rapport de flux III/N, température de croissance), on influe sur la diffusion mais des facteurs thermodynamiques demeurent, comme les énergies de surface. Il est ainsi possible de créer des structures auto-organisées (boîtes quantiques, nanofils). Dans le cas de couches de matériau 2D (binaires ou alliages), la diffusion des espèces en surface

Nano-colonnes	Φ_{III}/Φ_N^a	Température de croissance	PL @ 5K (eV) ^b	Réf.
GaN	0,4 à 0,8	770 °C	3,47-3,48 (D ₀ X, FXA, FXB)	[CSGS ⁺ 00]
	0,2 à 0,95	800 °C	3,47 (D ₀ X, FX)	[PLO ⁺ 05]
	0,4 à 0,7	800 °C	3,48 (D ₀ X, FXA, FXB)	[TSC ⁺ 07]
Al _{0,2} Ga _{0,8} N	riche-N	760 °C	3,79	[RSGU ⁺ 02]
Al _{0,2-0,6} Ga _{0,4-0,8} N		760 °C		[RSGC ⁺ 02]
Al _{0,3} Ga _{0,7} N			4,0	[RRC ⁺ 05]
Al _{0,2;0,4} Ga _{0,8;0,6} N	0,2	840 °C		[BRS ⁺ 06]
Al _{0,4} Ga _{0,6} N		860 °C		[KRL ⁺ 09]
AlN	0,15	1080 °C	6,03 ; 6,07 ; 6,18 (D ₀ X, FXA, FXB)	[LFJ ⁺ 10]
	0,25	1110-1130 °C		

^a flux d'azote déterminé par le flux de Ga à la stœchiométrie

^b D₀X : exciton lié à un donneur neutre ; FXA, FXB : excitons libres A et B. (Les transitions à plus basse énergie ne sont pas mentionnées car peu intenses.)

TABLE 1.12 – Conditions de croissance en PA-MBE et émission de PL à plus haute énergie pour des nanocolonnes d'(Al,Ga)N. La densité de fils varie avec le rapport III/N. Des couches compactes sont obtenues pour des croissance à la stœchiométrie et au-delà. Élever la température permet d'avoir une croissance colonnaire pour des flux de Ga proches, voir supérieurs, au flux d'azote (il est toutefois difficile d'estimer quel est le flux réel de Ga à la surface, tenant compte de la désorption).

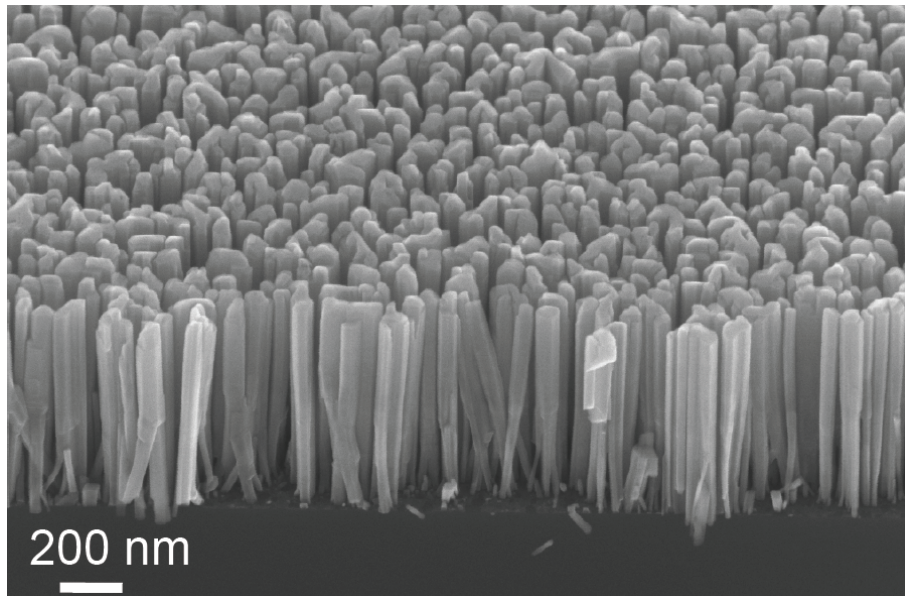


FIGURE 1.27 – Nanofils d'AlGaN obtenus par PA-MBE avec $\frac{\phi_{Al}}{\phi_N} = 0,35$ et $\frac{\phi_{Ga}}{\phi_N} = 0,5$. Le spectre de PL montre deux pics intenses à 3,925 eV et 4,15 eV ainsi qu'une bande de défaut peu intense à 3,35 eV. La teneur réelle en Al est aux alentours de 25-30 %. Croissance et mesures réalisées par A. Pierret au CEA Grenoble.

aura un rôle fondamental puisqu'elle permettra aux atomes de rejoindre ou non des positions d'équilibre.[BCK05]

Chapitre 2

Croissance de couches d'AlGaN bidimensionnelles

2.1	Contrôle de la teneur en Al d'une couche d'AlGaN	58
2.2	Croissance de couches d'AlGaN à faible teneur en Al	59
2.2.1	Substrats utilisés	59
2.2.2	Choix des conditions de croissance	61
2.2.3	Propriétés de photoluminescence	62
2.3	Croissance de couches d'AlGaN à forte teneur en Al	64
2.3.1	Méthodes de caractérisation et objectif de l'étude	65
2.3.2	Influence du rapport de flux métal/azote	69
2.3.3	Propriétés optiques et structurales en fonction de la température de croissance	79
2.3.4	Annihilation de positrons et PL résolue en temps	94
2.4	Étude de la croissance de couches d'AlGaN à teneur en Al supérieure à 70 %	100
2.4.1	Mesures optiques	100
2.4.2	Analyse HRXRD et mesure de l'état de contrainte	106
2.5	Contrainte et croissance	110
2.5.1	Possible influence de la contrainte sur la croissance	111
2.6	Caractérisations optiques de couches d'AlGaN comprenant entre 50 et 80 % d'Al_{0.12}	
2.7	Conclusion	113

LA MAÎTRISE de la croissance de couches 2D d'AlGaN est un prérequis pour la réalisation d'hétérostructures (Al,Ga)N/(Al,Ga)N. Ces dernières peuvent être constituées de puits quantiques (ou de boîtes quantiques GaN) dans une matrice d'AlGaN de plus grande bande interdite. Nous verrons au cours de ce chapitre qu'il peut également être intéressant, en particulier d'un point de vue optique, de réaliser des zones actives constituées uniquement d'une couche épaisse d'AlGaN. En ajustant les conditions de croissance, on peut créer de façon intrinsèque au matériau des zones de localisation. Ce chapitre sera donc consacré aux couches d'AlGaN à faible teneur en Al (inférieure à 35 %) et forte teneur en aluminium. Concernant la croissance, la frontière entre faible et forte teneur en Aluminium tient essentiellement au fait que pour de faibles teneurs en Al le contrôle de la croissance est très similaire à celui du binaire GaN. A contrario, pour des teneurs supérieures, le matériau adopte un comportement typique d'un alliage et se comporte en particulier très différemment de l'alliage binaire voisin (AlN).¹

Au cours de ce chapitre, nous verrons donc l'influence des conditions de croissance sur les propriétés optiques et structurales de couches d'AlGaN 2D. Dans un premier temps, j'aborderai succinctement la croissance de couches d'AlGaN à faible teneur en Al, dont on s'attend à ce que la croissance soit

1. excepté dans le cas de très fortes teneurs en aluminium, mais ce cas ne sera pas traité ici.

très similaire à celle de couches de GaN. Cette première partie sera aussi l'occasion d'introduire la photoluminescence (PL) comme technique de caractérisation. Dans une seconde partie, j'étudierai en détail la croissance de couches d'AlGa_N à forte teneur en Al (supérieure à 50 %) par PA-MBE. Il est à noter que, bien que plutôt destinée à la réalisation de couches fines, la PA-MBE permet également de réaliser des couches massives («bulk»), d'épaisseur 10 μm. Ainsi, il a été rapporté, en 2011, la réalisation de substrats «free-standing» d'AlGa_N par PA-MBE.[NSP⁺11] Novikov *et al.* ont utilisé des conditions riche-métal et, de façon remarquable, les croissances ont été faites à basse température (680 °C), conditions que nous avons identifiées, comme présenté dans ce chapitre, comme menant à des alliages homogènes.²

2.1 Contrôle de la teneur en Al d'une couche d'AlGa_N

Un aspect important pour la réalisation de dispositifs est le contrôle de la teneur en Al de l'alliage AlGa_N. De plus, il est souhaitable d'étudier l'influence des conditions de croissance à taux d'Al constant et également de garantir une reproductibilité des échantillons d'une croissance à l'autre. Si, à première vue, ce critère de reproductibilité est aisément satisfait, il est plus difficile d'obtenir une valeur absolue de la composition en Al d'une couche. Il en est de même pour ce qui concerne la composition relative de deux couches d'AlGa_N au sein d'une même structure (entre puits quantique et barrière par exemple). En effet, les différentes méthodes de mesures de la composition (mesures d'absorption optique, diffraction de rayons X, spectrométrie Rutherford...) donnent souvent des résultats proches mais parfois éloignés de 5 à 10 % en teneurs en atomes métalliques de Ga ou d'Al. Cela s'explique en partie par les différences de taille de sonde entre ces différentes méthodes (d'autant que nos couches d'AlGa_N sont souvent inhomogènes à différentes échelles) ainsi qu'aux approximations parfois nécessaires (par exemple, en XRD, l'obtention des compositions par la méthode de Bond suppose que la contrainte appliquée à l'alliage est bi-axiale et qu'il n'y pas d'autres possibilités de déformation du réseau cristallin).

En pratique, la maîtrise de la composition de couches d'AlGa_N réalisées par PA-MBE est loin d'être aussi simple que l'on pourrait le penser. D'une part, les paramètres de croissance ne sont pas absolument reproductibles. Ainsi, la température de croissance est difficile à parfaitement contrôler (elle dépend du collage à l'indium du substrat sur le porte échantillon ainsi que de la position du thermocouple). D'autre part, les flux (Al, Ga et N) sont également difficiles à reproduire d'une croissance à l'autre. Nous avons choisi de mesurer ceux-ci par oscillations RHEED (*cf.* 1.2.4). La mesure du flux d'Al est d'une grande précision, meilleure que 0,01 MC.s⁻¹ (en effet, celui-ci désorbe peu de la surface aux températures de croissances usuelles et il est aisé d'avoir un grand nombre d'oscillations). En revanche, la mesure du flux de Ga est bien plus problématique : celui-ci désorbe fortement et il peut également y avoir décomposition du GaN aux températures nécessaires à l'obtention d'oscillations RHEED (700-750 °C). Il y a donc généralement peu d'oscillations, ce qui entraîne une forte imprécision sur la mesure. À cause des considérations précédentes, la fenêtre en température pour l'obtention des oscillations RHEED est étroite (quelques dizaines de degrés). Il est donc difficile de connaître le flux de Ga lors de croissances en dehors de celle-ci, en particulier à basse température (inférieure à 700 °C). Enfin, le flux d'azote atomique est mesuré indirectement lors de la mesure des flux de Ga et d'Al : il correspond à la saturation de la vitesse de croissance lorsque le flux métallique devient supérieur au flux d'azote atomique. On voit bien que le rapport de flux $\frac{\phi_{Al} + \phi_{Ga}}{\phi_N}$ sera difficile à contrôler finement, à cause des incertitudes sur les flux de Ga et d'azote. En considérant que l'incertitude sur ces flux est de l'ordre de 0,01-0,02 MC.s⁻¹, celle sur le rapport des flux est déjà de 10 %.

2. Pour ces croissances de substrats «bulk» Al_xGa_{1-x}N, il n'y a pas eu d'optimisation de la cellule plasma d'azote. En conséquence, les vitesses de croissance sont standard pour de la PA-MBE : environ 250 nm par heure de croissance. Cela impose des temps de croissance très longs, pouvant aller jusqu'à plusieurs jours. La même équipe a par exemple réalisé des substrats «bulk» de GaN, en PA-MBE, de 50 μm nécessitant une semaine de croissance ininterrompue.[NSC⁺08]

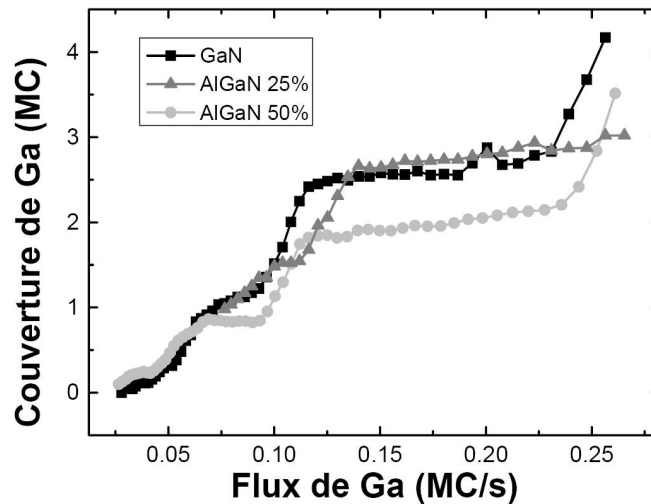


FIGURE 2.1 – Taux de couverture en Ga en fonction du flux de Ga pour des surfaces de GaN et d'AlGaN à 25 et 50 % d'Al. Dans tous les cas, on note la présence nette d'un plateau aux alentours de 2 MC atomiques. D'après [Gui07].

Les compositions nominales ont été calculées en utilisant un modèle qui s'est avéré inadapté pour certaines conditions de croissance.³ En particulier, nous avons constaté expérimentalement que pour certains états de contrainte (imposés par les conditions de croissance) la désorption du Ga était fortement exacerbée, entraînant une forte sous-estimation de la teneur réelle en Al de l'alliage.

2.2 Croissance de couches d'AlGaN à faible teneur en Al

Expérimentalement, il a été observé que jusqu'à environ 35 % d'Al, la croissance d'AlGaN est similaire à celle du GaN.[Gui07] D'un point de vue morphologique, la surface présente une très faible rugosité (de l'ordre de quelques monocouches atomiques). De même que pour du GaN lisse obtenu en utilisant les conditions de croissance adéquates, on observe une croissance en forme de zigurat dont les marches ont une hauteur d'une monocouche atomique. Ce type de croissance en spirale est généralement attribué à une diffusion suffisante des atomes de Ga et d'azote.

Les longueurs de diffusion des adatoms sur le front de croissance sont suffisantes pour que ceux-ci rejoignent le bord des marches et s'y incorporent. Il y a donc peu de nucléation sur les marches et la croissance est essentiellement de type «step-flow». Lors de la croissance d'AlGaN, il a été montré que pour des flux de Ga appropriés, il est possible de créer une bicouche de Ga stable sur le front de croissance. Cette dernière est susceptible de favoriser une croissance 2D comme lors de la croissance de GaN (figure 2.1). De plus, on peut en déduire qu'à priori le taux de collage du Ga sur la surface n'est alors pas influencé par l'alliage (ou le substrat) sous-jacent.⁴

2.2.1 Substrats utilisés

Pour cette étude, deux types de substrats ont été utilisés : des substrats de Si coupés selon l'orientation [111] et des pseudo-substrats d'AlN (0001) sur saphir. L'objectif n'étant pas ici d'éventuellement pouvoir émettre à travers le substrat, l'utilisation de substrats silicium est une alternative peu

3. Le taux d'incorporation de l'Al est de 100 % quel que soit les conditions de croissance.[IKFLM⁺01][IM02] La composition nominale est donnée par $\frac{\phi_{Al}}{\phi_N}$ en condition riche-Ga et $\frac{\phi_{Al}}{\phi_{Al}+\phi_{Ga}}$ en condition riche-N.

4. Il est à noter que la mesure du taux de couverture en Ga sur la surface d'(Al, Ga)N (présentée figure 2.1) s'est faite hors croissance, sans flux d'azote.

Matériau	paramètres de maille (Å)		coefficients de dilatation thermique ($10^{-6} \cdot K^{-1}$)	
	selon a	selon c	a	c
AlN	3,1106	4,9795	5,27	4,15
Al ₂ O ₃	4,765	12,982	5,0	9,03
Si(111)		3,84		2,616

TABLE 2.1 – Principaux paramètres cristallographiques pour des substrats permettant la croissance de nitrures d'éléments III en phase wurtzite, selon l'axe \vec{c} .

coûteuse à l'utilisation d'AlN. Ils permettent tous deux de croître en hétéroépitaxie des couches d'Al-GaN hexagonal plan c. Il est à noter que dans ces deux cas l'état de contrainte entre le substrat et la couche épitaxiée est radicalement différent. Dans le cas du Si(111), le paramètre de maille dans le plan est bien plus grand que celui du GaN (- 17 %) alors que dans le cas de l'AlN/Al₂O₃ l'écart de paramètre de maille entre AlN et GaN est plus faible (- 2,7 %). Nous n'avons pas utilisé de substrat de GaN massif pour cette étude, malgré leur faible désaccord de maille avec la couche d'AlGaN épitaxiée.

Dans le cas du Si(111), il est à noter qu'il est toutefois possible d'accomoder l'écart de paramètre de maille entre matériaux déposés et substrat. En effet, il existe une relation d'épitaxie 4 : 5 entre Si(111) et AlN(0001) permettant l'accord de maille. Concrètement, cela consiste à faire croître une couche tampon d'AlN sur le substrat de silicium avant de poursuivre la croissance par une couche d'AlGaN ou de GaN. Ainsi, malgré l'écart encore plus important de désaccord de paramètre de maille pour le couple (AlN/Si), - 19 %, que pour celui (GaN/Si), il est possible de faire croître une couche d'AlN présentant un désaccord de maille «virtuel» avec le substrat de silicium d_{virt} de seulement - 1,3 % (équation 2.1).[MHC91][BBR⁺98][SKK⁺99]

$$d_{virt} = \frac{4 \cdot a_{Si(111)} - 5 \cdot a_{AlN(0001)}}{4 \cdot a_{Si(111)}} \quad (2.1)$$

Un rappel des principales propriétés de l'AlN, du Si(111) et du saphir⁵ est donné dans la table 2.1. La relation d'épitaxie dans le plan de croissance entre AlN (0001) et saphir (0001) est $\langle 11\bar{2}0 \rangle \parallel \langle 10\bar{1}0 \rangle$. L'écart entre deux atomes consécutifs d'Al dans la direction $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ pour le saphir est donc de $a_{Al_2O_3}/\sqrt{3} = 2,751 \text{ Å}$, ce qui donne une différence de paramètre de maille entre AlN et saphir de + 13,1 %.⁶

Avant croissance, les substrats sont nettoyés chimiquement avec des bains successifs au trichloroéthylène, à l'acétone puis au méthanol, et ensuite rincés à l'eau désionisée. Une désoxydation à l'acide fluorhydrique (HF), dilué à 50 % pour les pseudo-substrats AlN et 10 % pour ceux Si(111), est ensuite effectuée. Une fois introduits dans la chambre de croissance, les substrats sont généralement chauffés pendant 30-60 minutes au-dessus de la température de croissance afin de s'assurer de leur propreté (s'ils sont collés à l'indium sur le porte-substrat, une pause de 10-15 minutes est effectuée à 300 °C pour permettre un bon collage des échantillons, ainsi que pour s'assurer de la désorption des hydrocarbures.)

5. $\alpha - Al_2O_3$, de structure corindon, système trigonal (groupe d'espace $R\bar{3}c$).

6. De manière similaire à la croissance AlN(0001) sur Si(111), il semble exister la possibilité que l'AlN s'accorde davantage sur le saphir via la formation d'un réseau de dislocation de périodicité 9 : 8, avec une différence de paramètre de maille «virtuelle» de - 0,55 %.[SKS⁺94]

2.2.2 Choix des conditions de croissance

Afin de produire une surface lisse d'AlGaIn, on utilise du Ga comme surfactant. Les croissances se déroulent donc en condition riche-métal permettant la présence d'un excès de Ga sur le front de croissance. De manière similaire au comportement du Ga sur une surface GaN, il se forme alors une bicouche de Ga stable en surface.[NNFS00] L'effet de cette bicouche est d'accroître la diffusion du Ga (effet autosurfactant) et de l'azote.[NZS⁺03] [KWL07]

Pour des flux de Ga très élevés, des gouttes de Ga se forment sur la surface, au détriment de la qualité de la croissance 2D de l'(Al,Ga)N. Il est *a priori* possible de n'avoir qu'un monocouche de Ga en surface puisque les énergies de surface entre monocouche et bicouche de Ga sont très proches. De plus, dans les deux cas, le film de Ga n'est pas un «liquide» au sens propre dans la mesure où : a. il n'a pas le paramètre de maille du Ga massif et b. il est influencé par le GaN sous-jacent (il est latéralement contracté en paramètre de maille). À proprement parler le film de Ga est *mobile* puisque la barrière à la diffusion de la couche de Ga en surface est très faible.

Des couches d'AlGaIn contenant 5 ou 10 % d'Al (en nominal, c'est-à-dire d'après le rapport des flux Al/N) ont été synthétisées sur substrats Si(111) ou AlN/Al₂O₃ (0001). Pour toutes les croissances un flux de Ga suffisant a été utilisé afin de garder la surface riche-Ga. Toutefois, et ce de façon inattendue, il a été constaté expérimentalement que pour de faibles teneurs nominales en Al, il était difficile de garder un excès de Ga sur la surface. En pratique, la surface se rugosifiait nettement durant les tous premiers instants de la croissance (diagramme de diffraction RHEED pointé caractéristique d'une surface rugueuse 3D). L'utilisation de très forts flux de Ga (utilisation simultanée de deux cellules de Ga) n'a pas permis d'amélioration significative de la morphologie de la surface.

De plus, il nous a semblé que l'effet était particulièrement marqué lors de la croissance sur substrat Si(111). Nous nous sommes d'abord orientés vers une influence sur la croissance de la préparation de la surface du silicium. En effet, cette dernière est particulièrement sensible à l'oxydation et à la formation d'amorphe Si_xN_y. Toutefois, un nettoyage soigné au HF des substrats Si avant croissance ainsi que la dépose d'un buffer d'AlN n'ont pas semblé avoir d'influence sur le collage du Ga. Concernant la couche tampon d'AlN, la croissance se déroule en condition riche-Al en ayant soin de déposer quelques monocouches d'Al avant l'allumage de la cellule plasma d'azote afin d'éviter la formation d'amorphe Si_xN_y.

À ce stade, il n'est pas à exclure une influence de l'Al sur le taux de collage du Ga durant le dépôt d'AlGaIn. Toutefois, il est également plausible que le taux de collage du Ga, fortement mobile sur la surface, soit également sensible à l'état de la surface. Il est en effet probable que le taux de collage du Ga, en tant que phénomène thermiquement activé, soit dépendant de la contrainte (*cf.* partie 2.5). Afin de tenter de limiter la désorption du Ga, la température de croissance a été diminuée d'environ 50 °C après les premiers essais à haute température. Pour les croissances sur substrat AlN sur saphir, nous sommes ainsi passés d'une température de 740 °C à 690 °C tandis que pour les croissances sur Si la température a été diminuée de 800 °C à 750 °C. La température indiquée, mesurée au thermocouple sur la face arrière des substrats n'est pas comparable entre les deux types de substrats. Elle est seulement indicative et n'est intéressante qu'en relatif pour quantifier la diminution de température. En effet, le montage des échantillons varie en fonction du substrat utilisé. Pour les croissances sur Si(111), des substrats de grande taille ont été utilisés (2 pouces). Ceux-ci sont montés sans indium sur des porte-substrats creux et la face arrière du Si voit directement le filament du four. Dans ce cas, le thermocouple est en partie sensible au rayonnement du filament du four et n'est pas directement en contact avec le substrat (afin de permettre en particulier des rotations durant la croissance). D'autre part, les croissances sur pseudo-substrats AlN/saphir se font avec ces derniers collés à l'indium sur le molybdène du substrat. Dans ce cas-ci, le thermocouple est en contact avec le molybdène et la mesure de température correspond à la température du porte-substrat.

2.2.3 Propriétés de photoluminescence

La mesure de la largeur à mi-hauteur des raies de photoluminescence associées à l'AlGa_N est une méthode rapide (et non-destructrice) pour caractériser leur qualité. Pour des couches d'AlGa_N à faible composition en Al, on s'attend à ce que la largeur à mi-hauteur soit faible. En effet, dans le cas de couches de binaires tant GaN qu'AlN, la largeur à mi-hauteur du pic de PL pour le bord de bande est faible (tout au plus une dizaine de meV). Lorsque l'on introduit des atomes de Ga (Al) dans une couche d'AlN (GaN), on forme un alliage d'AlGa_N. Dans ce dernier, quelques atomes vont donc se placer en substitution par rapport au binaire le plus proche. Lors d'expériences de photoluminescence, l'injection de photons va permettre la formation d'une pseudo-particule électron-trou (*exciton*). Ces excitons vont servir de sonde du potentiel du matériau et vont être sensibles aux fluctuations de celui-ci. En particulier, ils seront sensibles aux variations induites par les atomes en substitution de l'alliage. Cela aura pour conséquence, comme traité chapitre 1 et annexe E, un élargissement des pics de photoluminescence. Un spectre de photoluminescence enregistré à 5 K est présenté figure 2.2. La couche mesurée contient 10 % d'Al en nominal, c'est-à-dire en composition estimée d'après le rapport des flux Al/N. Pour cet échantillon^{N0809}, la croissance a eu lieu sur substrat Si(111) sur lequel avait préalablement été déposée une couche tampon d'AlN. L'épaisseur déposée d'AlGa_N était d'environ 1 μm , correspondant à 3 heures de croissance. Le spectre présente un pic de plus forte intensité à 347,5 nm (3,57 eV) correspondant à des émissions en bord de bande (NBE, «Near Band Edge»). La position attendue du bord de bande (à 5 K) pour un alliage d'Al_{0,1}Ga_{0,9}N est à environ 330 nm (3,8 eV) (*cf.* chapitre 1). La largeur à mi-hauteur «brute», sans ajustement gaussien ou lorentzien, de ce pic est de 280 meV. Cette largeur est importante pour une couche comportant peu d'Al, ce qui est signe d'une faible qualité de l'alliage. À titre de comparaison, pour une croissance sur AlN/Al₂O₃ d'une couche d'AlGa_N contenant elle aussi environ 10 % d'Al^{N0779} (pic d'émission centré à 333 nm, 3,72 eV), la largeur à mi-hauteur du pic n'est que de 57 meV, signe d'une bien meilleure qualité et homogénéité de l'alliage. Le léger décalage en émission s'explique par ailleurs par l'utilisation d'un flux d'Al légèrement supérieur (température de cellule de 10 °C supérieure) dans le second cas. Il est à souligner que cette différence de qualité entre croissance sur substrat Si et croissance sur substrat AlN, ne s'explique pas par une différence de qualité des substrats : en effet, dans ce cas, on s'attendrait plutôt à un comportement inverse, les substrats de Si(111) étant de haute qualité cristallographique (ainsi que mesuré en diffraction de rayons X par exemple, les largeurs à mi-hauteur pour des mesures en rocking-curve sur les réflexions symétriques 111 ou 0002 étant de quelques dizaines d'arcsec dans les deux cas).

Afin d'optimiser la croissance sur substrat Si(111), la température de croissance a été diminuée afin de tenter de limiter la désorption du Ga sur le front de croissance. L'échantillon^{N0863} comportant lui-aussi 10 % d'Al en nominal illustre bien les effets d'un tel changement de condition de croissance. La largeur à mi-hauteur «brute» du pic de photoluminescence n'est plus que d'environ 70-80 meV, signe en particulier d'une bien meilleure homogénéité de l'alliage. Le spectre de photoluminescence à basse température de la couche est présenté figure 2.3.

Un récapitulatif des conditions de croissance pour les échantillons N0809 et N0863 est donné table 2.2. Pour les deux échantillons, le flux de Ga a été augmenté (température de cellule accrue de 10 à 15 °C) en cours de croissance afin de garder la surface 2D. Les caractéristiques de photoluminescence (position et largeur des pics à 5 K) sont données table 2.3. Dans les deux cas, le pic de plus forte intensité a été déconvolué en deux pics par ajustement de gaussiennes et minimisation du χ^2 . Le choix d'utiliser des gaussiennes est aussi en partie arbitraire. La photoluminescence étant due à des faisceaux de lumière gaussiens (faisceaux lasers) interagissant avec des distributions (contrainte par exemple) *a priori* elles aussi gaussiennes, on peut donc s'attendre à ce que la lumière émise le soit aussi. Toutefois, il est également envisageable de réaliser l'ajustement avec des lorentziennes ou une combinaison gaussienne/lorentzienne (fonction de Voigt, pseudo-fonction de Voigt, ou fonction de Pearson).

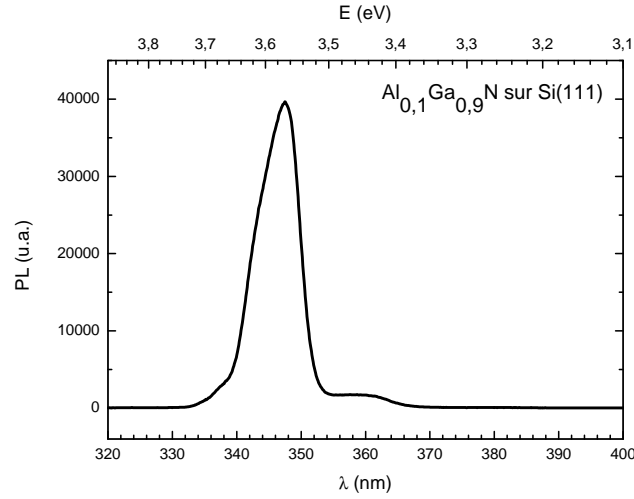


FIGURE 2.2 – Photoluminescence à 5 K d'une couche épaisse d'AlGaN à 10 % d'Al sur substrat Si(111) (échantillon N0809).

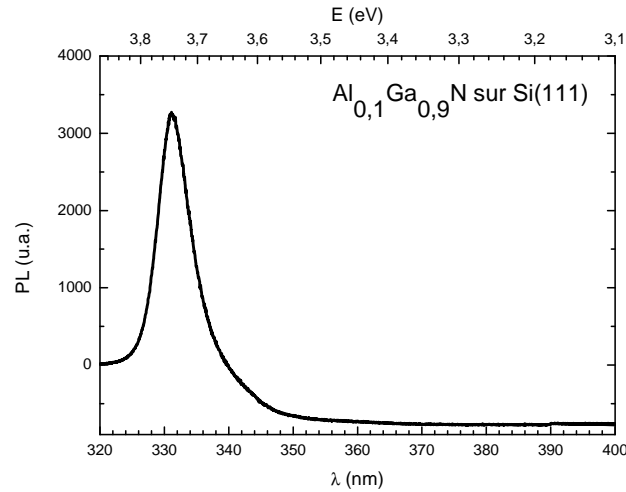


FIGURE 2.3 – Photoluminescence à 5 K d'une couche épaisse d'AlGaN à 10 % d'Al sur substrat Si(111) (échantillon N0863) après optimisation de la température de croissance.

Référence	Dépôt d'Al (s)	AlGaN		
		Température Al (°C)	Température Ga (°C)	Température de croissance (°C)
N0809	10	1070	1020 (rugosification)	840
			1035	840
N0863	12	1080	1025 (rugosification)	755
			1034-1037	740-745

TABLE 2.2 – Temps de dépôt, flux de métaux et températures de croissance pour deux couches d'Al-GaN épaisses d'1 μm contenant 10 % d'Al déposées sur Si(111) avec couche tampon d'AlN de 110 nm.

Référence	Position (eV)	FWHM (meV)
N0809	3,56	73
	3,59	158
N0863	3,73	259
	3,74	122

TABLE 2.3 – Position et largeur à mi-hauteur des pics de photoluminescence à 5 K des échantillons décrits table 2.2. Le pic le plus intense est indiqué en gras.

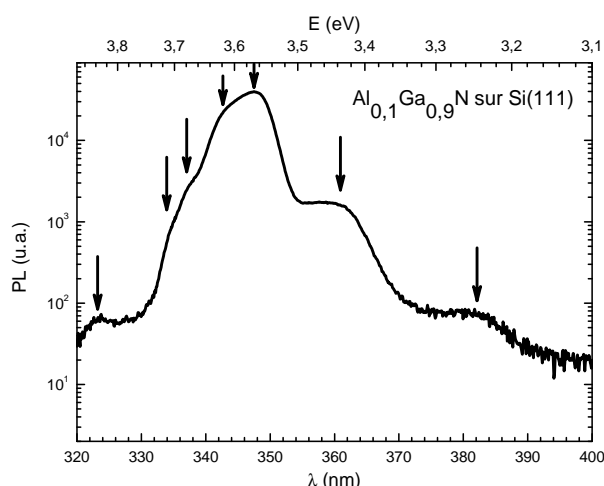


FIGURE 2.4 – Photoluminescence (échelle logarithmique) à 5 K d'une couche épaisse d'AlGa_N à 10 % d'Al sur substrat Si(111) (échantillon N0809). Les pics les mieux définis sont indiqués par des flèches.

Il est à noter que l'extraction de données quantitatives (largeurs à mi-hauteur en particulier) à partir des mesures de PL est délicate. En effet, les couches d'AlGa_N sont peu homogènes en composition et en contrainte. Elles présentent donc un spectre d'émission constitué généralement d'un pic principal d'émission en bord de bande, comportant plusieurs composantes (épaulements) pouvant correspondre à des gradients de compositions et/ou d'état de contrainte ainsi qu'éventuellement des pics additionnels (correspondant par exemple à un alliage de composition différente). Pour s'en convaincre, on peut se référer au spectre de PL en échelle log. correspondant à l'échantillon ^{N0809}, présenté figure 2.4.

Ce type de structure des spectres de PL sera d'autant plus marquée que l'on élèvera la composition en Al, comme nous le verrons par la suite.

2.3 Croissance de couches d'AlGa_N à forte teneur en Al

Comme rappelé en introduction de ce chapitre, la limite entre faible et forte teneur en Al est arbitraire et provient d'observations expérimentales. De plus, il est probable qu'elle soit également dépendante des conditions de croissance utilisées (températures de substrats, flux de matériaux). Toutefois, il semble raisonnable d'estimer qu'un changement important de comportement survient pour des teneurs en Al supérieures à 35 %. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier en détail l'influence des conditions de croissance sur des couches d'AlGa_N à 50 % d'Al. Ces résultats ont ensuite été extrapolés pour des teneurs en Al supérieures (jusqu'à 70-75 %). La différence d'énergie de bande interdite entre AlN et GaN est telle qu'il suffit d'une variation de teneur en Al de 5-10 % entre puits quantiques et barrières (ou entre zones dopées et actives) pour que le confinement des porteurs soit

suffisant comparé à l'agitation thermique à température ambiante. Afin de permettre ultérieurement une éventuelle extraction de la lumière en face arrière, toutes les croissances ont été effectuées sur pseudo-substrats AlN/Al₂O₃. L'absorption par le substrat sera donc faible, l'AlN (énergie de bande interdite de 6,2 eV) et le saphir (bande interdite de 9-10 eV) étant transparents aux longueurs d'onde visées. De plus, du fait de leur faible désaccord de paramètre de maille avec le film sur-jacent, ils permettent de supprimer la formation de fissures. C'est particulièrement vrai lors de la descente en température après croissance, les coefficients de dilatation thermique entre couche épitaxiée et substrat étant particulièrement proches. L'utilisation de ce type de substrat permettra une éventuelle optimisation de l'extraction de lumière en jouant sur la rugosité (texture) du saphir en face arrière.

Les fissures sont d'autre part d'avantage susceptibles de se produire lors de l'utilisation de substrat GaN, certes de meilleure qualité cristallographique mais éloigné en paramètre de maille. De plus, l'état de contrainte sera différent suivant le substrat : une couche d'AlGaN sera ainsi en compression sur un substrat d'AlN et en tension sur un substrat de GaN.

2.3.1 Méthodes de caractérisation et objectif de l'étude

Les couches déposées à teneur en Al supérieure à 50 % font entre 200 et 300 nm d'épaisseur. Nous avons cherché à optimiser deux paramètres : le rapport des flux $\frac{\phi_{III}}{\phi_N}$ et la température de croissance T_S .

La morphologie de surface des couches a été étudiée par microscopies AFM et optique. D'autre part, les propriétés cristallographiques des couches ont été étudiées tant par des méthodes explorant l'espace réel (spectrométrie Rutherford) que réciproque (diffraction d'électrons RHEED, diffraction haute résolution de rayons X). Enfin, les propriétés optiques des couches (énergie de bande interdite et propriétés d'émission de lumière) ont été sondées par spectroscopie d'absorption optique, PL à des températures variant de 5 K à l'ambiante et PL résolue en temps.

L'objectif est de déterminer l'influence des conditions de croissance sur la rugosité de surface et de caractériser les propriétés d'émission de lumière de nos couches, ainsi que de quantifier le degré d'homogénéité (ou désordre d'alliage) des couches. Il est intéressant qu'une seule de ces techniques ait été réalisée *in situ* : la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED), permettant le suivi de l'état de rugosité de la surface, d'estimer le rapport des flux III/N durant la croissance ainsi que de suivre en temps réel l'état de contrainte de la surface (via la mesure de l'écart entre tiges de diffraction).

Mesure de la composition par RBS

Comme rappelé plus haut, la diffraction de rayons X (ou d'électrons dans le cas de mesures par RHEED), fût-elle haute résolution, n'est pas une méthode adéquate pour la mesure de la composition d'un alliage. En effet, la position des pics de diffraction est liée à la distance entre atomes. Dans le cas d'un alliage, celle-ci va dépendre de la composition mais également de la contrainte. De plus, les relations entre composition et contrainte avec le paramètre de maille font intervenir plusieurs hypothèses (loi de Vegard pour la composition, contrainte biaxiale, relaxation purement élastique, valeurs des coefficients élastiques etc.). Celles-ci sont également sources d'incertitudes quant à la composition réelle de l'alliage.

Pour connaître la composition de l'alliage, il faut donc utiliser une méthode sensible chimiquement permettant d'extraire le ratio entre constituants (Ga et Al dans le cas d'un alliage d'AlGaN). Une de ces méthodes couramment utilisée à cette fin est la Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS), cf. annexe B.

Comparaison RBS/HRXRD pour l'AlGaN La spectrométrie RBS donne une valeur absolue de la composition. Nos couches, d'épaisseur relativement faible, sont partiellement contraintes sur l'AlN.

Leur paramètre de maille selon a (resp. c) est donc plus petit (resp. grand) que sa valeur relaxée. En HRXRD, une estimation de la composition par des mesures sensibles à c (raies symétriques, 0004 par exemple) va donc sur-estimer la composition en Al alors que des mesures uniquement sur a (en configuration «skew-geometry» sur des raies du type 10 $\bar{1}1$) va conduire à la sous-estimer. Lors de la simulation des spectres RBS, une hypothèse concernant la teneur en N de l'alliage a été réalisée. Pour toutes les simulations, l'alliage est considéré comme étant à la stœchiométrie, donc avec une teneur atomique en N de 50 %. Pour certaines couches d'AlGaIn, il est nécessaire, pour ajuster les spectres RBS, de considérer la présence de plusieurs couches d'AlGaIn à différentes teneurs en Al. Cela permet d'expliquer la présence de pics larges ou multiples dans les spectres HRXRD en configuration $\theta - 2\theta$. En effet, la relaxation progressive de la couche est insuffisante pour expliquer les profils de pic HRXRD observés.[RCGGP⁺08]

Propriétés optiques

Photoluminescence Afin d'étudier la photoluminescence (PL) des couches d'AlGaIn, on excite le matériau avec un laser émettant à une énergie supérieure à l'énergie de bande interdite. Des porteurs de charges (électrons et trous) sont ainsi créés et ces derniers vont se thermaliser dans le matériau jusqu'à ce qu'il y ait recombinaison radiative. Deux montages de PL ont été utilisés au cours de cette thèse : l'un avec un laser continu (laser Argon à fréquence doublée) à $\lambda = 244$ nm (5,1 eV) et l'autre avec une excitation pulsée (laser excimère ArF) à $\lambda = 193$ nm (6,4 eV) (collaboration ONERA, Palaiseau). Le second montage (en réalité un montage de μ PL avec focalisation par objectif Cassegrain, cf. thèse de P. Jaffrennou [Jaf08]), a été utilisé afin de pouvoir mesurer des couches d'AlGaIn comportant une forte teneur en Al (typiquement au-delà de 70 %) voire même d'AlN, en s'assurant ainsi d'une excitation sup-bandgap. Afin d'accroître l'intensité de lumière collectée par la caméra CCD, on intègre sur plusieurs secondes la luminescence du matériau. Généralement une moyenne est également effectuée sur plusieurs intégrations afin de s'affranchir des signaux parasites.

Indexation des pics de photoluminescence pour l'AlGaIn Dans l'AlGaIn, comme pour le GaN, de nombreuses transitions optiques sont possibles après excitation. La transition de plus haute énergie correspond à l'énergie de bande interdite du semi-conducteur. Dans le cas des nitrures, on n'observe pas de recombinaison directe bande à bande, mais des transitions excitoniques. Dans le cas de l'AlGaIn, surtout à forte teneur en Al, les excitons vont de plus être piégés sur des fluctuations de potentiel. La recombinaison va donc entraîner l'émission d'un photon à plus basse énergie que dans le cas d'un exciton libre. Les excitons peuvent se piéger sur des niveaux donneurs D ou accepteurs A et il peut également y avoir des recombinaisons donneur-accepteur (DAP). Enfin, à basse énergie, on peut éventuellement observer des transitions vers des niveaux profonds d'impuretés dans le gap, dite «bande jaune» (YB), figure 2.5.⁷

Contrairement au cas du GaN, abondamment documenté, il existe peu de rapports sur les transitions optiques intrinsèques (excitons libres) ou extrinsèques (reliées aux défauts) pour l'AlGaIn.[Mon01] [MPP⁺02] [RM05] Le tableau 2.4 présente les différentes transitions observées pour l'AlGaIn à différentes compositions.

Généralement, les propriétés de luminescence de couches d'AlGaIn à forte teneur en Al sont sondées par cathodo-luminescence (CL). Cette méthode permet en particulier d'avoir une excitation par faisceau d'électrons au-dessus du gap du matériau, y compris pour des matériaux émettant dans l'UV-C. Une caractéristique de cette méthode est sa résolution spatiale : les électrons vont être accélérés et leur profondeur de pénétration va varier avec la tension d'accélération. Il y a donc une poire de diffusion dans la couche, qui peut agrandir considérablement la taille de sonde (surtout lorsque l'on

7. L'appellation «bande jaune» provient de la bande de défaut du GaN à 2,2 eV. Bien que la position de cette bande se décale vers le bleu lorsque la composition en Al augmente, le terme «jaune» est généralement utilisé pour toute transition impliquant des défauts profonds dans les matériaux III-N.

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	Méthode de croissance (température)	Transitions optiques				Réf.
		D_0X	DAP		YB	
$\text{Al}_{0,23}\text{Ga}_{0,77}\text{N}$	MOCVD	4,03 eV			2,6 eV	
$\text{Al}_{0,29}\text{Ga}_{0,71}\text{N}$	(1045 °C)	4,1 eV	3,7 eV	3,1-3,4 eV	2,65 eV	[KaYDH ⁺ 06]
$\text{Al}_{0,38}\text{Ga}_{0,62}\text{N}$	(non dopé)	4,3 eV			2,75 eV	
$\text{Al}_{0,54}\text{Ga}_{0,46}\text{N}$	MOCVD (1060 °C)	4 eV		2,7 eV	2,2 eV	[WWH ⁺ 07]
$\text{Al}_{0,63}\text{Ga}_{0,37}\text{N}$	MOCVD (1050-1100 °C)	4,5 eV	3,8 eV		2,5 eV	[PBD98]
$\text{Al}_{0,38}\text{Ga}_{0,62}\text{N}$	NH_3 -MBE (1050-1100 °C) (dopé Si)	4,13 eV	3,87 eV			[NHL ⁺ 99]

TABLE 2.4 – Transitions optiques observées en Cathodo-Luminescence à basse température pour des couches d'AlGaN.

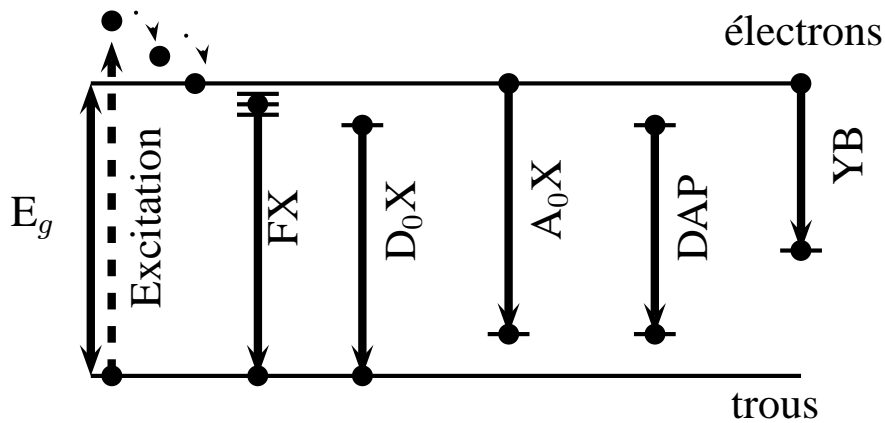


FIGURE 2.5 – Schéma illustrant les différents chemins de recombinaison possibles après excitation : excitons libre FX depuis des niveaux excitoniques, recombinaison d'excitons liés à un donneur ou un accepteur (D_0X ou A_0X), recombinaison donneur-accepteur DAP et bande de défauts profonds (YB).

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	bande «violette»	«bande jaune»	bande «bleue»	Réf.
GaN		2,15	2,86	
$\text{Al}_{0,56}\text{Ga}_{0,44}\text{N}$	2,56	2,92	3,92	
$\text{Al}_{0,66}\text{Ga}_{0,32}\text{N}$	2,84	3,31	4,10	[NNLJ06], [NNLJ05]
$\text{Al}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{N}$	3,0	3,4	4,33	
AlN	3,40	3,90	4,71	

TABLE 2.5 – Énergie de luminescence (en eV) de différentes bandes de défauts pour des couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. (Tous les pics ne sont pas forcément observés simultanément pour une même composition).

considère le faible diamètre initial, de type faisceau MEB). Bien qu'il soit possible de simuler cette «poire»⁸, l'origine spatiale exacte du signal de luminescence peut être malaisée à déterminer. En revanche, cela permet d'envisager des études en fonction de la profondeur (soit en jouant sur la tension d'accélération, soit en travaillant sur la tranche de l'échantillon). En photo-luminescence (PL), on utilise en revanche des photons de plus grande énergie que la transition optique à observer⁹. Les photons se désexcitent d'abord non-radiativement jusqu'à recombinaison radiative, caractéristique d'une transition optique dans le gap. Afin d'avoir des photons incidents de suffisamment haute énergie, des lasers à 244 nm et 193 nm ont été utilisés au cours de cette thèse. Ils ont permis de mesurer des couches d'AlGaN avec des compositions de 35 à 50 % pour le premier et des couches comportant de 70 à 100 % d'Al pour le second. Il est à noter que les différents lasers utilisés présentent des gammes de puissance différentes. Les spectres ne seront donc pas directement comparables, une forte puissance d'excitation permettant par exemple de saturer certains niveaux et donc d'en peupler de nouveaux, demeurés inoccupés à plus faible puissance.

Niveaux d'impureté dans l'AlGaN La luminescence des matériaux (Al,Ga)N peut montrer des pics de luminescence additionnels pour des niveaux situés profondément dans le gap. Ils sont entre autres liés à la formation de lacunes d'élément III -notées (V_{III})- durant la croissance. Dans le cas, intensivement étudié, du GaN, on observe en particulier une bande «jaune» de défauts à 2,1 eV ainsi qu'une bande «bleue» à 2,9 eV. Celles-ci sont attribuées à des transitions donneur proche de la bande de conduction-accepteur profond, le niveau accepteur étant lié à des complexes (V_{Ga})¹⁻ pour la bande bleue et (V_{Ga})²⁻ pour la bande jaune. Ces complexes lient une lacune de Ga avec une impureté substitutionnelle de l'azote (en particulier d'oxygène O_N). La bande violette dans l'AlN (à 3,4 eV) a sans doute comme origine des lacunes d'Al (V_{Al})³⁻. Pour les alliages ternaires d'AlGaN, il est possible d'observer des bandes de défauts relevant des bandes jaune, bleue et violette. Il est intéressant de noter que la présence de ces différentes bandes est liée à la densité de défauts intrinsèques. Plus cette dernière diminue, plus on observe une bande de défaut de haute énergie.[NNLJ06] Le tableau 2.5 donne l'énergie des différentes bandes de défauts pour des alliages d'AlGaN à forte teneur en Al, ainsi que pour le GaN et l'AlN.

Substrats utilisés

Toutes les croissances ont été faites sur pseudo-substrats AlN sur saphir, fournis par la société DOWA. Ces substrats sont plan c - *i.e.* (0001)- et l'épaisseur d'AlN déposée par MOCVD est d'environ 1 μm , pour une épaisseur totale d'un demi-millimètre. Ces pseudo-substrats sont de polarité

8. On utilise des simulations Monte Carlo permettant de décrire la marche aléatoire des électrons au sein du matériau.

9. dans le cas d'une excitation non-résonnante

Al (+ \vec{c})¹⁰. Leur surface est atomiquement lisse, présentant des marches atomiques et la largeur à mi-hauteur en XRD (mesurée sur des scan ω sur la raie 0002) est typiquement inférieure à 150 arcsec. Vu la (relative) faible épaisseur de la couche d'AlN, cette dernière n'est pas complètement relaxée et n'a donc pas les paramètres de maille de l'AlN massif («bulk»). Ainsi, l'AlN est en légère compression sur le saphir ($\Delta a/a = -0,2\%$).[PNT⁺07] Après nettoyage des pseudo-substrats (procédure décrite en 2.2.1), une reprise de croissance (épaisseur 30-40 nm) par PA-MBE à 750 °C était ensuite systématiquement réalisée. Cette dernière était le plus souvent réalisée par alternance des flux d'Al et d'N, ou par dépôt en condition riche-Al. Cette couche d'AlN présentait systématiquement une morphologie de surface 2D, avec un diagramme RHEED présentant des tiges caractéristiques d'une surface lisse.[KAG⁺03]

2.3.2 Influence du rapport de flux métal/azote

Croissance à «haute» température

Il est bien connu que le rapport entre flux de métaux (Al, Ga ou In) et flux d'azote a une grande influence sur les propriétés tant optiques que structurales de couches de matériaux nitrures. En particulier, il est responsable de la morphologie de la surface (couches 2D lisses ou rugueuses, création de nanostructures de type boîtes ou fils quantiques) ainsi que de la formation ou non de défauts (qui auront une influence sur les propriétés de luminescence). Dans le cas de la croissance d'un alliage ternaire (AlGaIn ou InGaIn) le rapport de flux aura aussi un effet sur l'homogénéité de l'alliage ainsi que sur l'incorporation des différentes espèces durant la croissance. Enfin, le choix du rapport de flux aura un rôle quant à la thermodynamique (énergies de surface) et la cinétique du système (longueurs de diffusion en surface avant incorporation).

Le rôle du rapport de flux sur les propriétés d'une couche épaisse d'AlGaIn a d'abord été étudié de façon prospective sur une série d'échantillons N099X. La température de croissance choisie (750 °C) est délibérément proche de celle utilisée pour l'AlN, afin de favoriser la diffusion en surface quelque soit le rapport III/N.

L'étude a été réalisée sur des couches d'AlGaIn comportant 50 % d'Al en nominal, la structure est donnée figure 2.6. Les couches font environ 225 nm d'épaisseur et ont été réalisées à flux d'Al fixe. Le passage de part et d'autre de la stoechiométrie (rapport des flux métal/N égal à 1) a donc été fait en faisant varier le flux de Ga. Les différentes températures de cellule de Ga pour la série N099X sont données table 2.6. Durant ces croissances, la stoechiométrie était d'environ 0,4 monocouche atomique par seconde (MC/s). Le flux d'Al utilisé étant de 0,2 MC/s ; la composition nominale de l'alliage d'AlGaIn est donc de 50 %. Le flux de Ga pour l'échantillon^{N0992} est à 0,3-0,35 MC/s. On constate donc que le flux total de métaux est supérieur au flux d'azote, malgré le diagramme RHEED 3D typique d'une surface riche-N. Cela s'explique aisément en considérant le fait que la croissance se déroulant à haute température, le flux de Ga nominal (mesuré à plus basse température par oscillations RHEED) n'est pas le flux de Ga en surface. En effet, une grande part de ce dernier désorbe rapidement. D'autre part, il a été constaté expérimentalement sur ces échantillons que, même pour de forts flux de Ga (échantillons^{N0997}, ^{N0998}) la surface ne demeure pas saturée en Ga durant toute la croissance. Il est à noter que cela se fait sur un temps long, ainsi il a fallu 43 minutes sur 50 au total, pour que la surface de l'échantillon avec le plus fort flux de Ga^{N0998} se rugosifie. Dans ce cas, la rugosité de surface n'est alors pas liée au rapport de flux $\frac{III}{N}$. Une hypothèse concernant l'apparition d'une telle rugosité, en condition riche-métal, sera donnée en 2.5.

Étude par diffraction haute résolution de rayons X L'acquisition des spectres de diffraction, pour cette série d'échantillons, a été réalisée à l'ITN (Portugal) par S. Magalhães, sous la direction

10. Lors de croissances MOVPE d'AlN sur substrat saphir, il est possible d'imposer la polarité Al en exposant d'abord le substrat uniquement au précurseur de l'Al.

Référence	N0992	N0993	N0994	N0995	N0996	N0997	N0998
Température cellule Ga (°C)	900	910	905	890	880	920	930
ϕ_{Ga} (MC.s ⁻¹)	0,29	0,35	0,32	0,25	0,2	0,41	0,5
$\frac{\phi_{III}}{\phi_N}$	1,2	1,4	1,3	1,1	0,98	1,5	1,7
Rapport III/N (d'après RHEED)	légèrement riche N ou proche stœ- chiométrie	riche-Ga	stœchio.	riche-N	riche-N	riche-Ga	riche-Ga

TABLE 2.6 – Température de cellule de Ga, flux de Ga et ratio $\frac{\phi_{III}}{\phi_N}$ (non corrigés de la température de croissance) utilisés pour la série N099X.

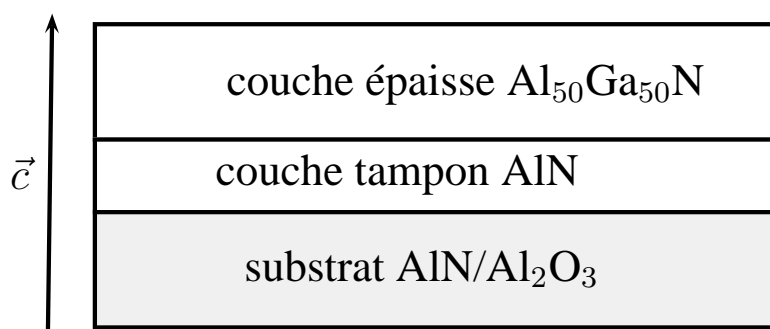


FIGURE 2.6 – Structure des couches étudiées pour la série N099X.

du Dr. K. Lorenz. Les mesures ont été effectuées tant sur des raies symétriques - taches de diffraction 000ℓ , avec ℓ pair- qu'asymétriques, c'est-à-dire comportant une composante hors du plan. Contrairement à l'exploitation des spectres de PL, évoquée en 2.2.3, l'ajustement des pics de diffraction est généralement meilleur lorsque réalisé avec des fonctions Pseudo-Voigt (P-V).[SSC97] Ces dernières correspondent à la somme d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne.¹¹ Parmi les paramètres d'intérêt, outre la position du pic de diffraction, on extrait la largeur à mi-hauteur des pics et il est également intéressant de considérer la décomposition f entre fonctions lorentzienne et gaussienne.¹²

Des scans sur les raies symétriques 0002, 0004, et 0006 ont été réalisés sur toutes les couches. Il est immédiatement évident que la morphologie des pics de diffraction n'est pas uniforme d'un échantillon à l'autre. Les mesures sur la raie 0002 en configuration $2\theta - \omega$ sont présentées figure 2.7. Les spectres présentent deux pics de forte intensité : le plus intense ($2\theta = 36^\circ$) est assigné à l'AlN (substrat + couche tampon PA-MBE)¹³, le second ($2\theta \simeq 35,5^\circ$) est assigné à la couche d'AlGaIn. La position du pic est soit caractéristique d'une couche d'AlGaIn à 65 % relaxée, soit caractéristique d'une couche de plus faible teneur en Al contrainte sur l'AlN. Il n'est pas possible de conclure à partir de scans sur les raies symétriques, puisqu'ils ne permettent pas de déconvoluer contrainte et composition. Toutefois, nous verrons par la suite que les couches d'AlGaIn à fortes teneurs en Al sont contraintes sur AlN.

Concernant l'allure des pics relatifs à l'AlGaIn, on observe en particulier :

- une asymétrie du pic d'AlGaIn vers l'AlN, [1]
- des pics ayant deux composantes, voire davantage. [2]

On peut donc supposer que certaines couches montrent une relaxation progressive des contraintes et/ou un gradient de composition [1] ainsi que l'existence probable de différentes compositions en Al (phases) au sein d'une même couche [2]. Il ne semble pas y avoir de corrélation entre ces allures de pics de diffraction et les conditions de croissance (rapport III/N). En effet, pics fins, pics asymétriques et doubles pics sont observés aussi bien en conditions de croissance riche-azote que riche-Ga. Le «splitting» du pic AlGaIn, particulièrement visible pour l'échantillon^{N0994} crû avec un rapport des flux à la stœchiométrie (4^{ème} spectre en partant du bas figure 2.7) peut-être attribué à de la séparation de phase au sein de la couche.[GLB⁺05] Cette interprétation est délicate à confirmer uniquement sur la base des spectres XRD. Toutefois, Gao *et al.* ont montré par une étude couplée CL/XRD que la séparation des pics de diffraction, dans des couches à 25 et 50 % en Al, n'était pas due à la contrainte : c'est un effet de composition. Plusieurs hypothèses peuvent être réalisées concernant l'élargissement des pics de diffraction :

- soit les conditions de croissance provoquent la formation d'une couche riche-Al durant le dépôt d'AlGaIn. On peut situer celle-ci à l'interface AlN/AlGaIn, là où la contrainte (en compression) est la plus importante au cours du dépôt. La formation d'une couche AlGaIn à forte teneur en Al serait alors la conséquence d'une cinétique particulière liée à la contrainte au début de la croissance. On peut supposer que l'Al est complètement incorporé dès le début de la croissance mais que le taux d'incorporation du Ga augmente avec la relaxation progressive des contraintes de la couche (la forte liaison Al-N serait favorisée au détriment de la liaison Ga-N). Le Ga non-incorporé est susceptible de former un film sur le front de croissance et donc de stabiliser celui-ci.[MJY⁺10] Cela pourrait expliquer pourquoi la rugosité de surface apparaît après plusieurs centaines de nanomètres lors des croissances initialement en condition riche-métal,
- soit il peut y avoir (éventuellement en supplément d'une sur-structure) de la séparation de phase dans la couche avec formation de zones riches-Al et de zones très riches-Ga. [WNS⁺08]

11. Une approche plus exacte serait d'utiliser des fonctions de Voigt, correspondant au produit de convolution de fonctions gaussienne et lorentzienne.

12. $P-V(x) = f.Lorentzienne(x) + (1-f).Gaussienne(x)$

13. Le pic d'AlN est plus large que le pic mesuré pour un pseudo-substrat AlN/Al₂O₃ seul. C'est signe que la recroissance par PA-MBE d'AlN sur AlN introduit des défauts (impuretés, fautes d'empilement ...) ainsi que différents états de contrainte entre AlN_{substrat} et AlN_{PA-MBE}, menant à l'élargissement du pic de diffraction.

Espace réel	Espace réciproque ^a
Faible épaisseur L de la couche	$\Delta q_z = \frac{1}{L}$
Fluctuations verticales de contrainte et/ou de composition	Δq_z varie avec q_z
micro-contraintes ε ^b	$\Delta q_z = 2q_z\varepsilon$

^a $q_z = \frac{1}{d} = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$, d : distance inter-planaire
^b $\varepsilon = \frac{\Delta q_z}{q_z}$

TABLE 2.7 – Élargissement vertical Δq_z dans l'espace réciproque

En DRX, l'allure des pics de diffraction est mieux définie lorsque l'on mesure des taches de plus grand ℓ (0002, 0004 et 0006) mais cela se fait au détriment de l'intensité du signal. Toutefois, la comparaison des largeurs de pic d'indices croissants ($\ell = 2, 4, 6$) permet de séparer effets de taille et fluctuations verticales de contrainte et/ou de composition (*cf.* table 2.7). Pour une couche comportant uniquement un effet de taille, la taille des taches de Bragg sera constante quelque soit l'indice alors qu'elle s'élargira pour des effets liés à la contrainte et la composition.

La figure 2.8 présente les pics de diffraction pour les réflexions 0002, 0004 et 0006 en fonction de q_z , unité du réseau réciproque pour l'échantillon^{N0995} crû en conditions légèrement riche-azote. (Ce rapport de flux a été choisi car le spectre XRD présente un pic de forme symétrique semblant ne présenter qu'une composante.) À première vue, le pic d'AlGa_N semble s'élargir lorsque ℓ augmente. Pour s'en convaincre, on trace l'élargissement $\beta \cos(\theta)/\lambda$ en fonction de $q_z/2$, figure 2.9. β est la largeur intégrée du pic («integral breadth»). Par simplicité, elle a été estimée par ajustement lorentzien (dans ce cas, $\beta = 0,62$ FWHM).[MV09] (Cet ajustement par une seule lorentzienne n'est pas adapté pour l'ajustement des pics de Bragg de nos couches. Toutefois, dans le cas de l'échantillon^{N0995}, les problèmes d'ajustement proviennent principalement du pied des pics, les largeurs à mi-hauteur sont donc correctement estimées par cette méthode.) Les points étant non alignés, un élargissement dû à la contrainte et/ou la composition est présent. De plus, on peut déduire de l'ordonnée à l'origine que les domaines de diffraction verticaux, s'ils existent, sont de grandes tailles (a priori de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche) et que cet effet est marginal quant à l'élargissement des pics de diffraction. Cette approche, dite graphes de Williamson-Hall, est présentée en annexe A.

Recherche d'un ordre à longue distance Il peut également y avoir formation d'une sur-structure dans la couche AlGa_N provoquant l'apparition d'une périodicité de type super-réseau (ordre à longue distance). Ce dernier aurait une influence sur les propriétés optiques des couches. On s'attend à trouver de telles modulations dans nos couches, puisque l'apparition d'un ordre a été observée dans d'autres matériaux III-V ainsi que dans des ternaires III-N pour des croissances MOCVD et MBE. Dans le cas de ternaires de type Al_xGa_{1-x}B (avec B correspondant à l'As ou au N) un ordre à longue distance a été rapporté dès 1985 pour l'AlGaAs [KKWW85] et en 1997 pour l'AlGa_N [KLM97]. Il est intéressant de souligner qu'il y a un consensus pour lier l'apparition de ce type d'ordre ainsi que leur nature au choix des conditions de croissance. En particulier, l'état ordonné semble fortement lié à la diffusion de surface des adatoms de Ga et d'Al sur le front de croissance.

De nombreuses périodes d'ordre ont été observées pour l'AlGa_N. Une étude bibliographique est présentée dans le tableau 2.8. Il présente l'ordre observé pour différentes compositions en Al, méthodes de croissance et conditions de croissance associées (rapport III/N et température, uniquement pour la MBE). Il ne semble pas y avoir de constance dans l'apparition d'un ordre donné par rapport aux conditions de croissance. Par exemple, l'ordre 1 : 1 (périodicité c) dont l'apparition semble liée à de faibles longueurs de diffusion (*i.e.* en conditions riche-azote), n'est pas systématiquement observé.

Dans le cas d'un alliage homogène d'AlGa_N, les plans métalliques contiennent un mélange aléatoire d'atomes de Ga et d'Al. En revanche, dans le cas d'un alliage ordonné, certains plans métal-

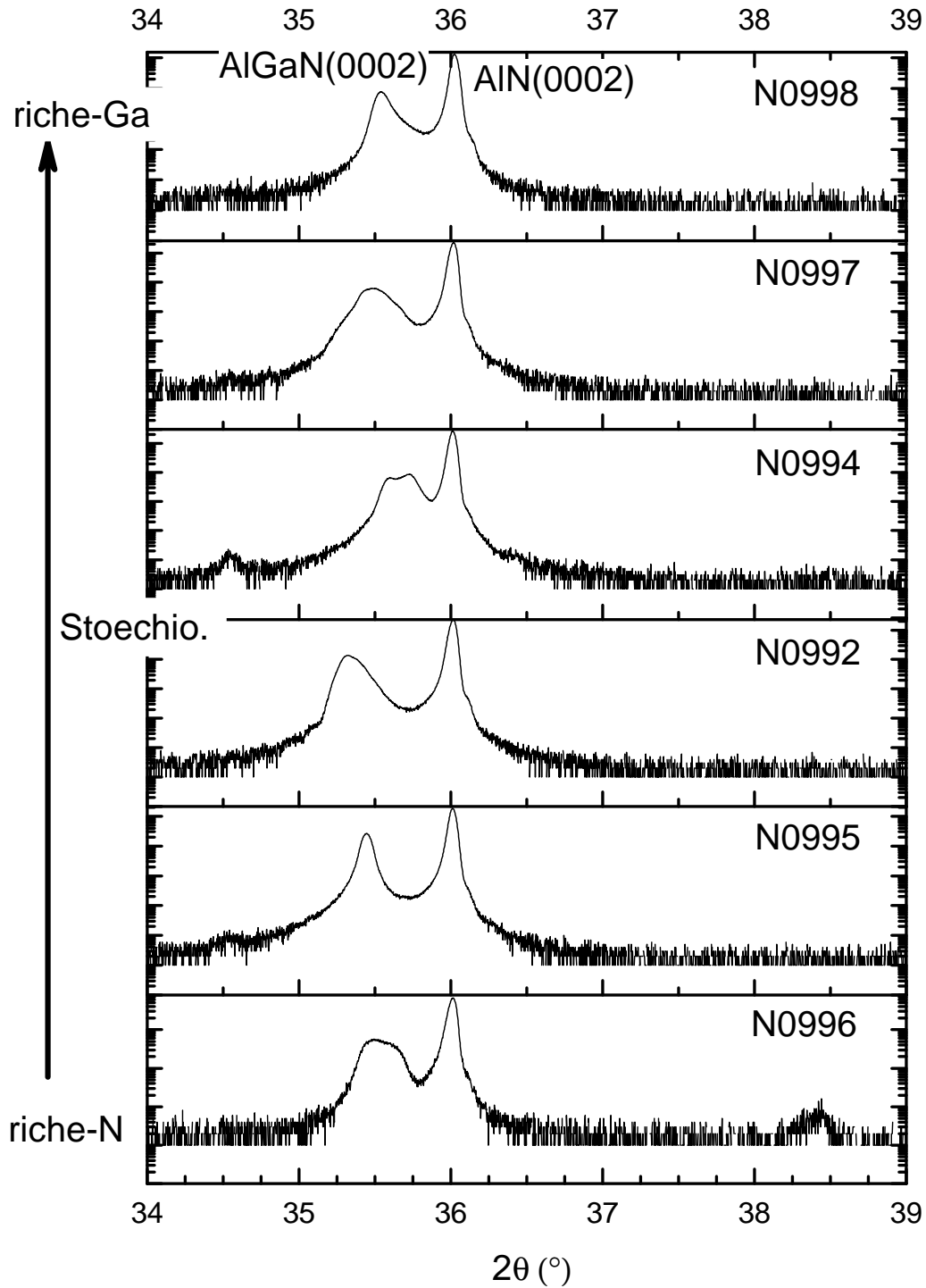


FIGURE 2.7 – Scans $2\theta - \omega$ sur la raie 0002, de bas en haut le flux de Ga va croissant (série N099X).

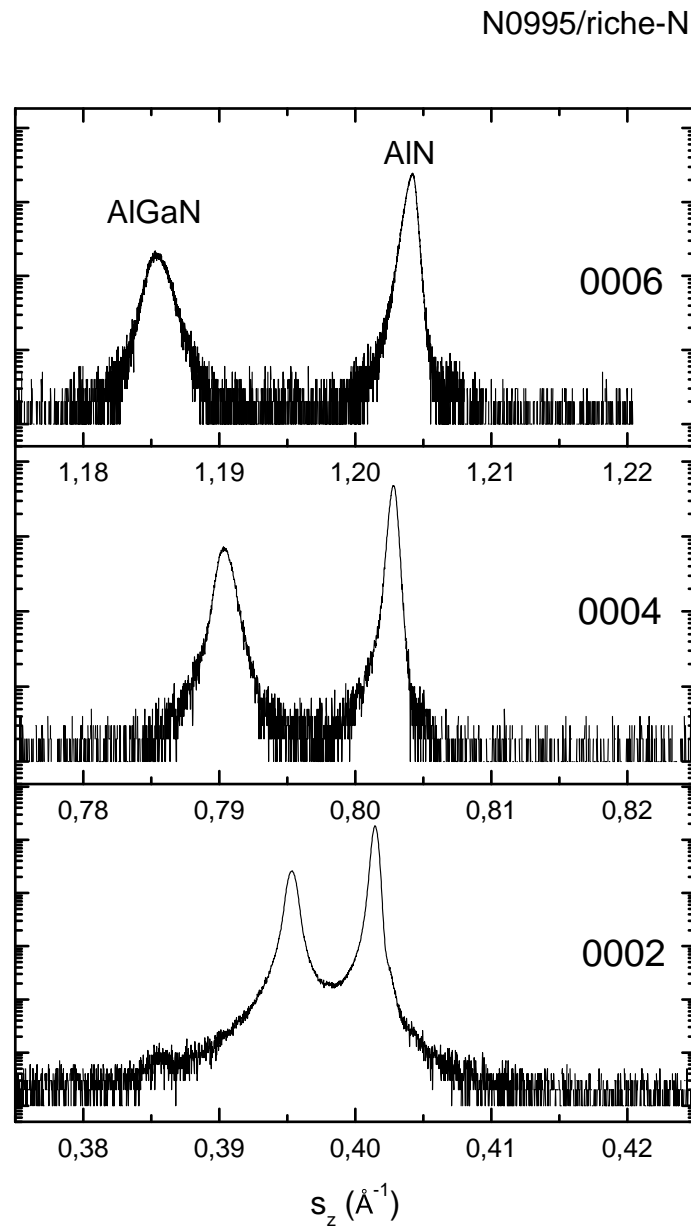


FIGURE 2.8 – Scans $2\theta - \omega$ sur les raies 0002, 0004 et 0006 pour l'échantillon^{N0995}.

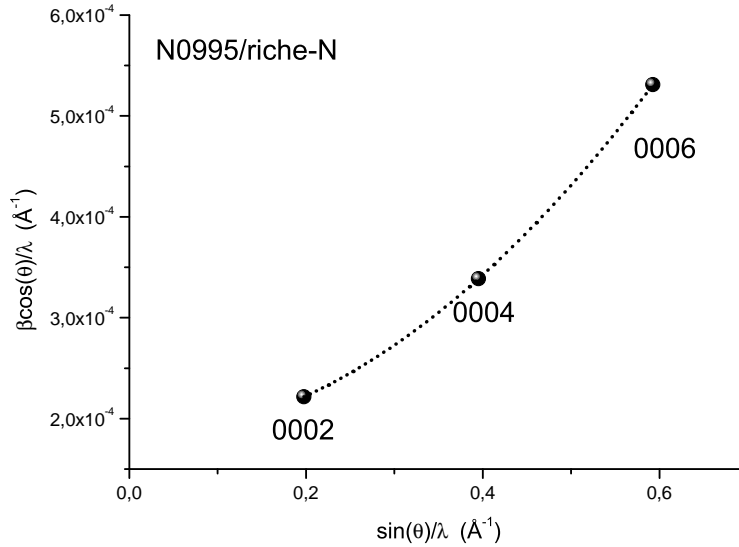


FIGURE 2.9 – Séparation graphique entre effet de taille et effet de composition/contrainte pour l'Al-GaN sur l'échantillon^{N0995}. La ligne pointillée est un guide pour l'œil montrant la non-linéarité.

liques ne vont contenir qu'une seule espèce (Al ou Ga) et ainsi créer une nouvelle périodicité.¹⁴ Par exemple, dans le cas d'un alliage $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$, il peut y avoir une alternance de plans contenant du Ga et de plans contenant de l'Al (on parle alors d'ordre 1 : 1). Dans ce cas, la périodicité est doublée et devient donc égale à c . [KLM97] Ce doublement de la périodicité dans l'espace réel provoque alors l'apparition dans l'espace réciproque de réflexions normalement interdites pour la structure wurtzite. En particulier, on s'attend à ce que des pics (000 ℓ) avec ℓ impair apparaissent. Ce type d'ordre (alternance suivant la direction $\langle 0001 \rangle$ de plans d'Al et de Ga) est fréquemment observé dans des couches d'AlGa N , et est susceptible de modifier les propriétés optiques (diminution de l'énergie de bande interdite) de ces couches. [DZ03][ALN⁺05] En PA-MBE, cet ordre a été couramment observé dans des couches à 50-70 % d'Al réalisées à hautes températures ($T_s = 750-850^\circ\text{C}$). Il a été constaté qu'accroître la température de croissance favorisait l'apparition d'un ordre 1 : 1. [EKB⁺01] Des conditions de croissance riches-N (rapport de flux III/N = 0,6) ont également été identifiées comme favorables à ce type d'ordre. [ILM03]

Nous avons cherché la présence d'un ordre de périodicité c (ordre à longue distance 1 : 1) dans deux couches d'AlGa N réalisées à basse température (N^{1075} et N^{1203}). Les deux couches AlGa N sont décrites tableau 2.9 et la figure 2.10 présentent les balayages $2\theta - \omega$ réalisés sur ces couches. On remarque la présence d'un pic 0001 pour la couche N^{1075} et de pics 0001 et 0003 pour la couche N^{1203} . Leurs intensités sont très faibles (les ratios d'intensité 0001/0004 sont donnés tableau 2.9) indiquant la quasi absence d'ordre au sein de ces couches. Pour des alliages parfaitement ordonnés, le ratio d'intensité pics de diffraction $\frac{I_{0001}}{I_{0004}}$ est aux alentours de 10, pour des teneurs en Al de 50-60 %. [KLM97][EKB⁺01] ON

Croissance à «basse» température

Dans la section précédente, les couches d'AlGa N riches en Aluminium étudiées avaient été obtenues par croissance PA-MBE à haute température, typiquement celle utilisée pour obtenir des couches

14. Il est également possible d'avoir des plans contenant une proportion d'espèces métalliques différente de celle de l'alliage total. Neubauer *et al.* ont observé une période de $2c$ pour un alliage d' $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$ crû par PA-MBE à 870°C . La structure consiste en 1 MC d' $\text{Al}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{N}$ et de 3 MCs d' $\text{Al}_{0,03}\text{Ga}_{0,97}\text{N}$. [NRG⁺98][NGA⁺99]

Al _x Ga _{1-x} N	méthode de croissance (T _s) ^a	III/N	périodicité	Réf.
Al _{0,05-0,95} Ga _{0,95-0,05} N	PA-MBE (800°C)		c	[KLM97]
Al _{0,72} Ga _{0,28} N	PA-MBE (750-800°C)	riche-N III/N ≅ 1 riche-métal	c et 2c c et 62,5c c et 27,8c	[WOL ⁺ 06]
Al _{0,87} Ga _{0,28} N	PA-MBE (750°C)	riche-N riche-métal	c c et 7/2c (période 14c)	[IKFLM ⁺ 01] [IKFLMC01]
Al _{0,55} Ga _{0,45} N	PA-MBE	0,6	c	[ILM03]
Al _{0,74} Ga _{0,26} N		0,9	c	
Al _{0,89} Ga _{0,11} N		1	6c et 7/2c (14c)	
Al _{0,25} Ga _{0,75} N	PA-MBE (800°C) dopé Si	riche-métal	néant	[GLB ⁺ 05]
Al _{0,5} Ga _{0,5} N			6c	
Al _{0,65} Ga _{0,35} N			11c/2	
Al _{0,8} Ga _{0,2} N			5c	
Al _{0,97} Ga _{0,03} N			13c/2	
Al _{0,25-0,78} Ga _{0,75-0,22} N	MOCVD (1170-1190°C)		c + ?	[WKNM06]
Al _{0,09-0,27} Ga _{0,91-0,73} N	MOCVD (1170°C)		c(1 :1) + 2c (3 :1) + 6c (10 :2)	[RJL ⁺ 01] [LBARO03]

^a l'appellation PA-MBE regroupe ici les plasma créés tant par source radio-fréquence que par résonance cyclotron.

^b deux périodes différentes peuvent coexister au sein d'une même couche et on note que certaines périodes sont sans rapport avec la maille wurtzite.

TABLE 2.8 – Type d'ordre en fonction des conditions de croissance pour des couches d'AlGa_N à différentes compositions.

Teneur en Al	T _s (°C)	$\frac{\phi_{III}}{\phi_N}$	épaisseur (nm)	$\frac{I_{0001}}{I_{0004}}$	Réf.
Al _{0,70} Ga _{0,30} N	660	0,94	650	2.10 ⁻²	N1075
Al _{0,50} Ga _{0,50} N	680	0,9	450	1.10 ⁻²	N1203

TABLE 2.9 – Paramètres de croissance des couches d'AlGa_N N1075 et N1203 ainsi que ratio des pics de diffraction 0001 et 0004.

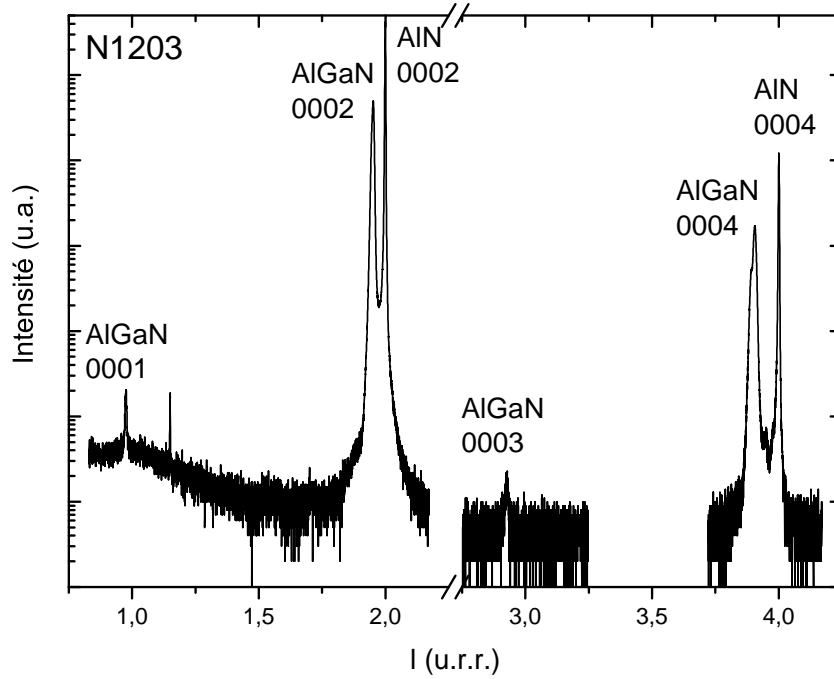
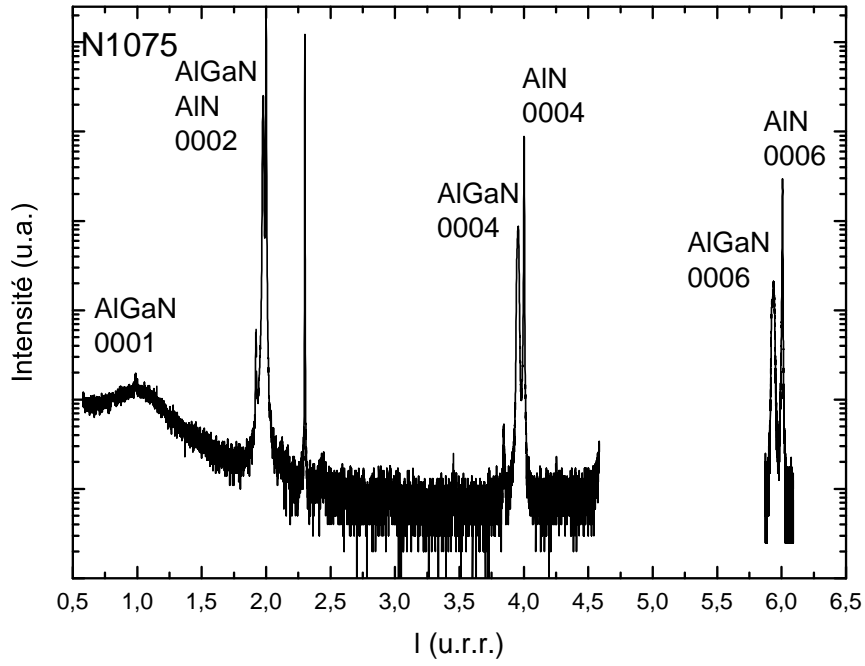


FIGURE 2.10 – Balayages $2\theta - \omega$ pour des couches d'AlGaN à teneur en Al 50-60 %. Les croissances ont été réalisées sur substrat AlN sur Al_2O_3 à basse température.

d'AlN en PA-MBE. Toutefois, dans le cas d'un alliage présentant des disparités dans la diffusion de surface des deux espèces, ici Al et Ga, il est possible que la croissance produise des couches moins rugueuses et plus homogènes en abaissant la température de croissance. En effet, comme vu chapitre 1, les adatoms d'Al diffusent moins sur la surface que ceux de Ga. Dans le cas d'une croissance MOCVD, il a été observé que la diffusion de surface, activée par la température, est un paramètre important concernant les propriétés de couches d'AlGa_{0,5}N. Par exemple, Feltin *et al.* ont observé une diminution de l'élargissement de l'émission de PL lorsque la température de croissance était diminuée de 110-190 °C (croissance MOCVD d'Al_{0,2}Ga_{0,8}N). Toutefois, dans leur cas la température de croissance considérée comme «basse» est de 930 °C, soit dans la limite haute des températures de croissance MBE. D'un point de vue morphologique, cette diminution de température s'accompagne d'une augmentation de la rugosité, cette dernière demeurant limitée (RMS \approx 1 nm). Pour ce type de croissance, il semblerait que la cause principale d'élargissement des raies de PL soit les fluctuations de compositions.[FSC⁺07] Les auteurs notent en particulier que travailler à haute température n'aurait finalement que peu d'influence sur la diffusion de l'Al. Pour le Ga, la forte augmentation de la mobilité en surface conduirait en revanche à une nucléation hétérogène et favoriserait les fluctuations (inhomogénéité) de composition à l'échelle du micromètre.

Ne pouvant, pour des raisons techniques, espérer atteindre de très hautes températures en MBE, nous avons appliqué une approche similaire de travail à basse température lors de la croissance en PA-MBE de couche d'AlGa_{0,5}N. La première étape a donc été de déterminer quel est le rapport de flux III/N susceptible de favoriser une croissance homogène.

Nous avons exclu d'emblée les couches réalisées avec des rapports de flux très riche-Ga, car une étude par Bhattacharyya *et al.* avait auparavant montré que dans ce cas l'alliage était inhomogène. En particulier, il était observé un décalage vers le rouge de puits AlGa_{0,5}N dans AlN augmentant lorsque le rapport de flux était de plus en plus riche-Ga.[BMZ⁺09] Ce décalage est attribué à la création d'inhomogénéité de composition, permettant de piéger les porteurs et ainsi d'accroître significativement l'efficacité quantique interne.

Le tableau 2.10 présente les conditions de croissance pour trois échantillons réalisés avec un rapport de flux $\frac{\phi_{Ga+Al}}{\phi_N}$ variant de légèrement riche-N à modérément riche-Ga. Pour ces trois échantillons, la température de croissance T_s est gardée constante, les différences de température mesurées n'étant pas considérées comme significatives (la puissance de chauffe était similaire dans les trois cas). Des températures de croissance modérées (*i.e.* aux environs de 700 °C) ont été utilisées afin de limiter la désorption du Ga durant la croissance. Enfin, le rapport de flux $\frac{\phi_{Al}}{\phi_{Ga}}$ a été gardé constant avec des flux de Ga et d'Al identiques, afin d'éliminer un éventuel effet de ce dernier sur la cinétique de croissance. Les trois couches d'Al_{0,5}Ga_{0,5}N ont été analysées par Rutherford Backscattering Spectrometry en configuration de canalisation et des valeurs de χ_{min} ont ainsi été obtenues pour chaque rapport de flux $\frac{III}{N}$. Pour les couches réalisées avec des rapports de flux de 0,9 et 1 (N^{1232} et N^{1237}), le χ_{min} vaut 3 %, valeur particulièrement basse pour un alliage ternaire nitrure. Pour la couche réalisée en condition riche-métal, un χ_{min} de 8 % a été mesuré, signe que la couche présente alors davantage de défauts interstitiels ou structuraux. Les valeurs de $\chi_{min} = 3$ % obtenues en condition légèrement riche-azote et à la stœchiométrie indiquent une excellente qualité structurale des couches. En comparaison des couches MOCVD de binaires GaN et AlN (plan a) présentent des valeurs respectives de χ_{min} de 1,4 % [KG99] et 1,5 % [SSW⁺00][SRS⁺00]. D'autre part, dans le cas de couches MOCVD d'AlGa_{0,5}N à teneur en Al proches de 50 %, les meilleurs valeurs de χ_{min} sont également proches de 3 % (2,2 % pour une couche plan a d'Al_{0,5}Ga_{0,5}N [SSW⁺00][SRS⁺00] et 2,7 % pour une couche plan c d'Al_{0,42}Ga_{0,38}N [ZZW⁺04]). La figure 2.11 montre les spectres RBS/C aligné selon la direction <0001> et hors orientation cristallographique (de 5°) pour l'échantillon réalisé à la stœchiométrie ainsi que l'ajustement réalisé grâce au code NDF.[BJW97] On note l'existence sur le spectre aligné d'un pic de surface pour le Ga, signe d'une très bonne qualité cristallographique.

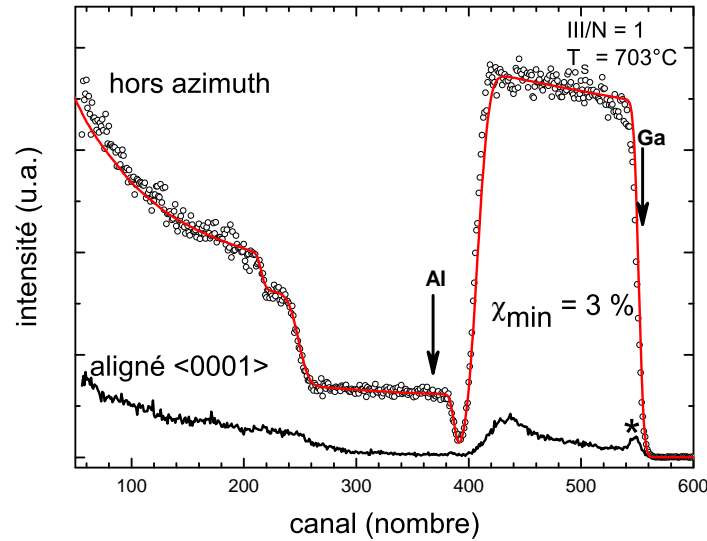


FIGURE 2.11 – Spectres RBS/C aligné selon la direction $\langle 0001 \rangle$ (trait plein) et hors direction cristallographique (cercles) ainsi que l'ajustement (en rouge). Les flèches indiquent les positions des signaux du Ga et de l'Al ; l'étoile signale le pic de surface.

À ce point de l'étude, il convient de s'intéresser de façon plus approfondie à la signification des termes riche-Ga et riche-N dans le cas d'une croissance d'AlGaIn. En effet, pour des teneurs en Al supérieures à environ 30 %, il n'y a *a priori* pas de configuration stable en Ga de la surface. Cela implique en particulier que la couverture de la surface est extrêmement sensible à la température de croissance utilisée. À haute température (*i.e.* T_s supérieure à 750 °C), on peut raisonnablement supposer que le taux d'évaporation du Ga devient si fort que, même pour des rapports de flux III/N supérieurs à l'unité, la surface est dans des conditions similaires à une croissance riche-N. Par exemple, les croissances d'AlGaIn par PA-MBE réalisées par Sampath *et al.* ont une vitesse de dépôt « limitée par l'azote ».[SGC⁺06] Toutefois, ayant été réalisées à une température de 880 °C, elles sont à considérer comme des croissances riche-N (ou tout du moins à la stœchiométrie, sans excès de Ga sur la surface). Sampath *et al.* ont réalisé par PA-MBE des couches d'AlGaIn avec des teneurs en Al supérieures à 35 %. Ils ont en particulier montré que des couches réalisées en conditions riche-N (sans excès de Ga sur la surface, avec un apport de flux III/N proche ou inférieur à 1 et/ou à haute température de croissance, *i.e.* supérieure à 750 °C) présentent des inhomogénéités de composition. Grâce aux résultats de Sampath *et al.* ainsi qu'à nos mesures sur des couches réalisées à basse température à différents rapports de flux, il est possible d'affirmer que des croissances avec un rapport III/N légèrement supérieur à 1 permettent de réaliser des couches homogènes de bonne qualité cristallographique (et donc à faible χ_{min}).

2.3.3 Propriétés optiques et structurales en fonction de la température de croissance

Avec des conditions de croissance à basse température en MOCVD, Feltin *et al.* ont mesuré en PL des fluctuations de composition en Al de 0,2 %.[FSC⁺07] Il est à noter que les fluctuations de composition sont susceptibles de se produire à différentes échelles : elles peuvent être de l'ordre de grandeur du rayon de Bohr et/ou à échelle micrométrique. Nous avons donc étudié l'effet de la température de croissance sur les propriétés optiques de couches d'AlGaIn à 50 % en Al, afin de sonder le degré d'homogénéité de telles couches. La température de croissance a été variée de 540 °C à 760

	riche-N	Stœchiométrie	riche-Ga
Réf.	N1232	N1237	N1229
$\frac{\phi_{III}}{\phi_N}$	0,9	1	1,2
T _s (°C)	692	703	680
Puissance four (%)	73,5	75	75
Températures cellules (°C)			
Ga	850	855	860
Al	1120	1125	1130
Teneur en Al par RBS (%)	49	50	54
χ_{min} pour le Ga (%)	3	3	8

TABLE 2.10 – Conditions de croissance en fonction du rapport de flux III/N pour des couches d'Al_{0,5}Ga_{0,5}N réalisées à basse température.

Réf. couche	N1213	N1214	N1215	N1204	N1216	N1255	N1256	N1269	N1270
T _s (°C)	760	720	700	680	660	640	600	580	540
épaisseurs (nm)	116 (64)	309 (58)	186 (57)	301 (53)	327 (59)	(59)	(58)	(66)	(60)
(teneur en Al) (%)	107 (60)		130 (56)	118 (51)					
	151 (64)								
épaisseur totale AlGa _{0,5} N (nm)	373	309	316	419	327				

TABLE 2.11 – Températures de croissance de la série de couches, épaisseurs et compositions mesurées par RBS/C, réalisées proche de la stœchiométrie (T_{Al} = 1130 °C, T_{Ga} = 860 °C, $\frac{\phi_{III}}{\phi_N} = 1,08$), à différentes températures de substrat.

°C, avec un rapport de flux $\frac{\phi_{III}}{N} \approx 1$ (cf. tableau 2.11). Toutefois, pour l'échantillon réalisé à T_s = 760 °C, le rapport des flux sur la surface de l'échantillon est en réalité riche-N à cause d'une forte désorption du Ga à cette température (la morphologie de surface, très rugueuse, en est une claire indication, ainsi que la teneur en Al de la couche supérieure de 6 % de celle de la couche réalisées à 720 °C). À l'inverse, la couche réalisée à T_s = 540 °C souffre d'un fort excès de Ga sur la surface en fin de croissance, dû à une très faible désorption de ce dernier et donc à son accumulation progressive au cours de la croissance.

Morphologie de surface

Le tableau 2.12 présente les images AFM réalisées sur la série d'échantillon à des températures de croissance allant de 580 à 760 °C.

La couche à très basse température (540 °C) présente une très forte densité de gouttes sur la surface rendant difficile l'acquisition d'image AFM. Il est probable que ces gouttes soient constituées de Ga (ou d'un alliage très riche en Ga) et dues au très faible taux de désorption à cette température. Pour les températures de croissance entre 600 °C et 680 °C, la surface montre la présence d'îlots spiralés («hillocks») dont la nucléation se fait autours de dislocations vis. Une morphologie de surface similaire a été également observée lors de la croissance de couches d'InGa_{0,5}N et de GaN. Il est admis que leur formation est liée à une diffusion favorisée des atomes de Ga en condition riche-Ga. Dans

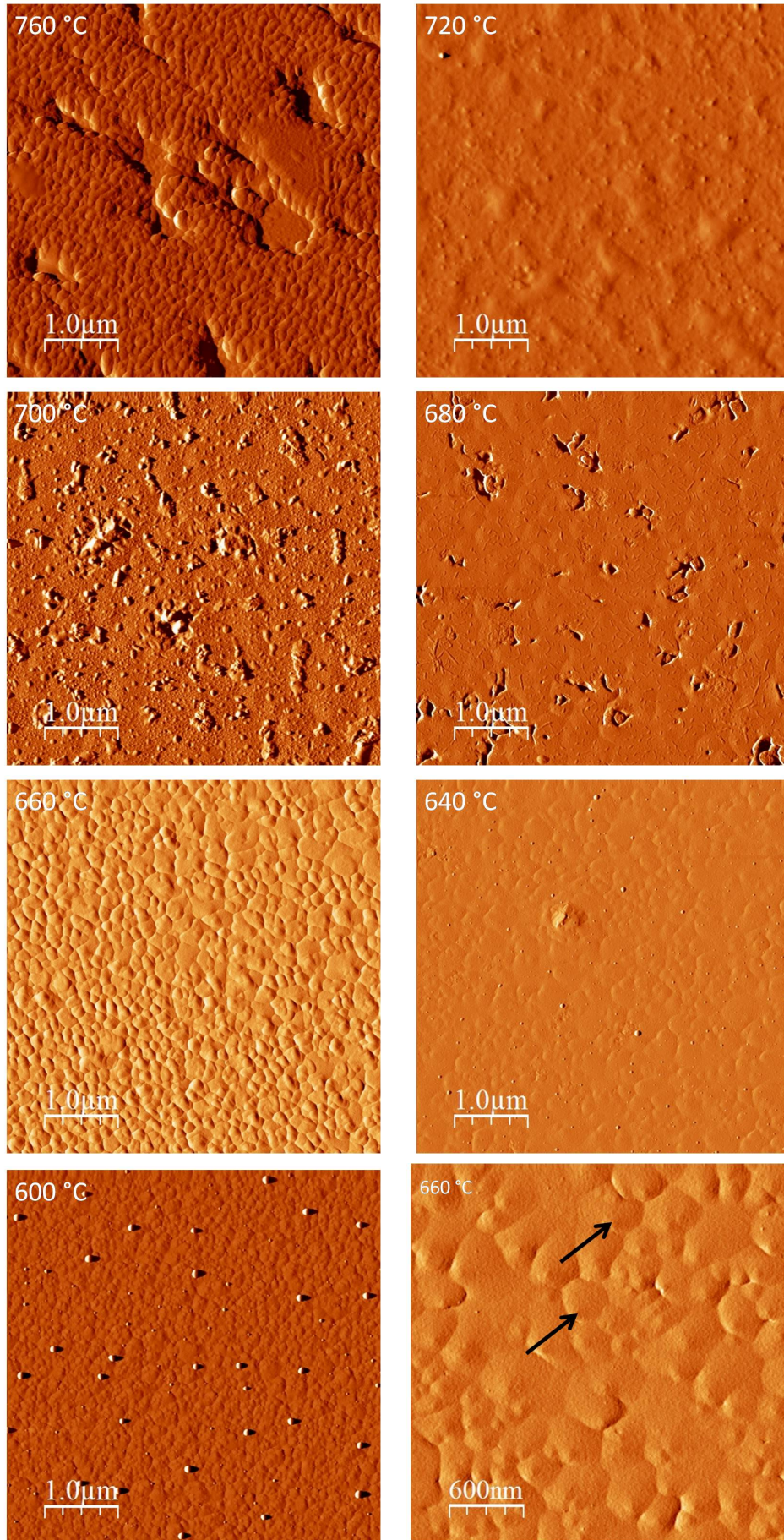


TABLE 2.12 – Images $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ AFM en mode tapping (échelle en amplitude) pour la série d'échantillons décrite tableau 2.11. L'image en bas à droite est une image $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ de la couche à 660 °C ; les flèches indiquent quelques dislocations vis émergentes.

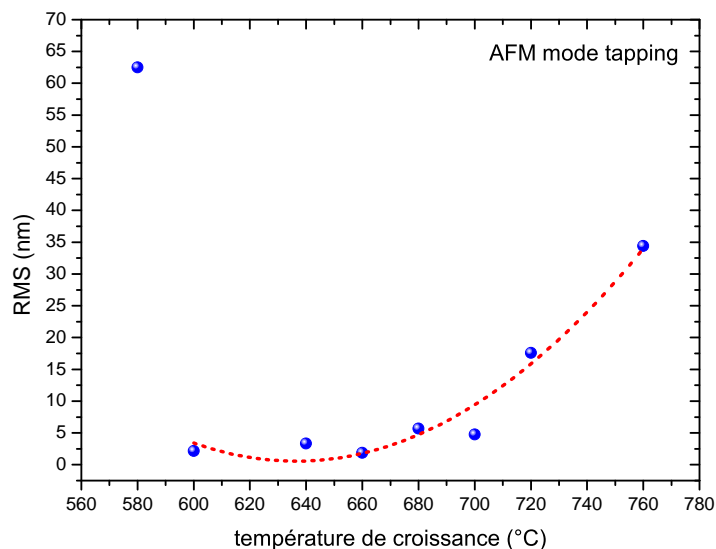


FIGURE 2.12 – Rugosité RMS en fonction de la température pour les couches d'AlGa_N décrites tableau 2.11. La ligne en pointillés rouge est un guide pour l'œil (ajustement quadratique).

le cas de couches d'AlGa_N, la présence de telles structures peut être liée à une accumulation du Ga en surface lors de croissances légèrement riche-Ga à basse température. La plus forte mobilité du Ga comparée à celle de l'Al serait alors susceptible de favoriser la nucléation du Ga le long de marches, conduisant finalement à la nucléation des îlots.[LZX⁺08] La rugosité RMS a ensuite été extraite de ces images (5 x 5 μm²) (figure 2.12), à l'aide du logiciel gratuit WSxM.[HFGR⁺07]. La rugosité moyenne décroît fortement avec la température de croissance. Elle atteint un minima aux alentours de 2-3 nm pour des températures de croissance basses, comprises entre 600 °C et 640 °C. À haute température (760 °C), la rugosité RMS est importante, sans doute à cause d'une forte désorption du Ga conduisant à des conditions de croissance riche-N. Lorsque la température de croissance est très basse (< 600 °C), la rugosité RMS augmente (RMS de 62,5 nm à T_S = 580 °C) ; ce phénomène étant *a priori* lié à de trop faibles longueurs de diffusion des atomes métalliques.

Étude par RBS/C

La qualité cristallographique (mesures de χ_{min} par RBS/C) en fonction de la température de croissance est donnée figure 2.13. On observe une diminution du χ_{min} lorsque la température de croissance diminue de 760 °C à 660-680 °C. Pour des températures plus basses, le χ_{min} augmente à nouveau. Pour des températures au-delà de 760 °C, ou en-dessous de 620 °C, le χ_{min} atteint des valeurs élevées, supérieures à 20 %. De telles valeurs indiquent une nette dégradation de la structure cristallographique. Lorsque la température de croissance est très faible, 540 °C, le χ_{min} atteint 75 % (non montré sur la figure 2.13), signe d'une très mauvaise qualité cristallographique attribuable à la faible diffusivité des adatoms d'Al et de Ga à cette température. Pour des températures de croissance aux alentours de 660-680 °C, le χ_{min} est de 5 %. Une telle valeur est remarquable pour des couches d'AlGa_N contenant une forte proportion d'Al (aux alentours de 50-60 %).

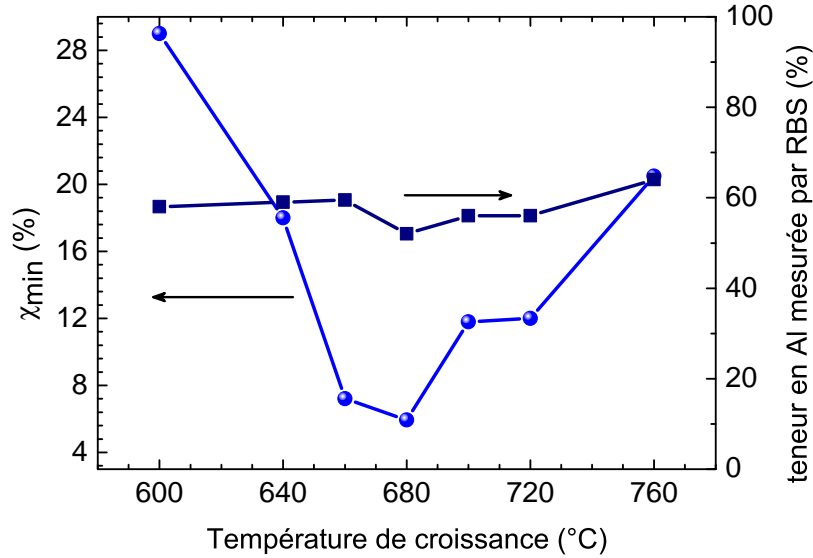


FIGURE 2.13 – χ_{min} en fonction de la température de croissance (à gauche) et teneur en Al mesurée par RBS/C (à droite).

Propriétés optiques

Enfin, des mesures d'absorption optique à l'ambiante¹⁵ et de PL ont été réalisées sur cette série de couches d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$.

Absorption optique Les spectres d'absorption optique montrent un bord d'absorption à 4,6-4,75 eV (260-270 nm). Cela correspond à une teneur en Al aux alentours de 50-60 %, en concordance avec les mesures de composition par RBS/C. La démarche pour déterminer le bord d'absorption (illustrée par le cas de l'échantillon^{N1204}) est présentée ci-dessous :

Dans notre cas, la structure est composée de trois couches (AlGaIn , AlN et Al_2O_3), il y a donc quatre interfaces et trois coefficients d'absorption. Afin de simplifier le calcul, on peut considérer un modèle à une seule couche d' AlGaIn (l' AlN et le saphir absorbant peu aux longueurs d'onde utilisées). La transmission T s'exprime en fonction du coefficient d'absorption α , de l'épaisseur de la couche d , de la réflectance R de l'interface AlGaIn/air par l'équation 2.2.[SJ74]

$$-\log T = \alpha d \log e - 2 \log(1 - R) + \log(1 - R^2 \exp(-2\alpha d)) \quad (2.2)$$

Le second terme est constant (fond continu en-dessous du gap de l' AlGaIn) et le troisième terme peut également être négligé pour des valeurs de $\alpha d > 1$.¹⁶

Finalement, l'équation 2.2 devient l'équation «classique» de l'absorption (loi de Beer-Lambert), corrigée pour la réflectance en surface.

$$-\log T = \alpha d \log e - 2 \log(1 - R) \quad (2.3)$$

15. La couche est éclairée par une lampe xénon haute pression, filtrée en longueur d'onde de 230 à 280 nm avec un pas de 1 nm par un double monochromateur. La lumière transmise à travers la couche (Al_2O_3 , AlN et dépôt PA-MBE d' AlGaIn) est détectée par un photo-multiplicateur permettant ainsi de compter les photons transmis. Le spectre en transmission est ensuite normalisé par le spectre obtenu sans échantillon sur le trajet optique. Cela équivaut à calculer la transmission $T = I(\lambda)/I_0$ entre intensité de lumière transmise $I(\lambda)$ et intensité I_0 de lumière avant transmission. L'absorption est donnée par $A = 1 - T$.

16. Il contribue seulement lorsque $\alpha = 0$, avec $R = \frac{1-n(x)}{1+n(x)} \approx 0,14$, avec $n(0,5) \approx 0,2-0,3$ pour toute la plage de longueurs d'onde en-dessous du gap pour une alliage d' AlGaIn à 50 %.

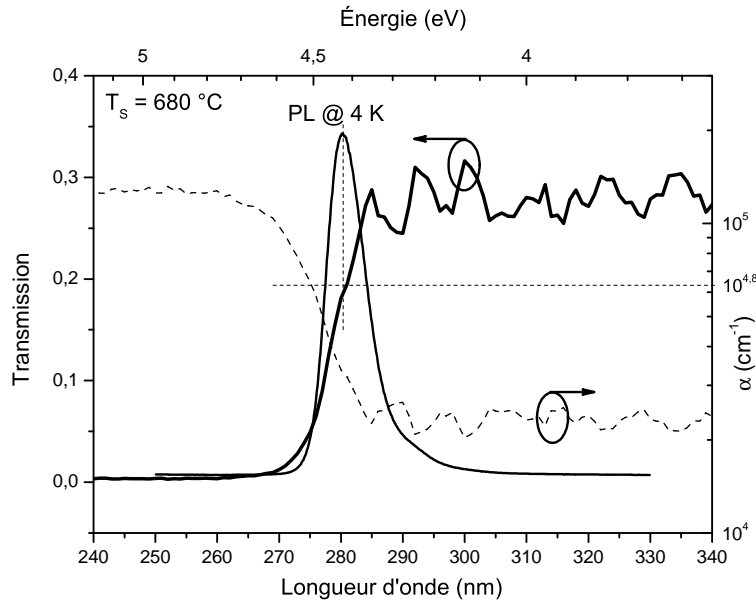


FIGURE 2.14 – PL à 7 K, transmission optique à 300 K et coefficient d'absorption pour la couche N1204.

$$\alpha d = -\ln T + 2 \ln(1 - R) \quad (2.4)$$

En pratique, l'absorption α est directement liée à la création de paires électron-trou lors d'expérience de photoluminescence à l'énergie $h\nu$ selon l'équation de Tauc (équation 2.5). Lorsque α est petit (*i.e.* pour des énergies inférieures au gap), le matériau est transparent et il n'y a pas création de paires électron-trou.

$$\sqrt{\alpha h\nu} = B(h\nu + E_n - E_g) \quad (2.5)$$

Lorsque l'énergie d'excitation est supérieure au gap, l'absorption est forte, avec éventuellement la possibilité d'émission «sous le gap» via la création d'excitons d'énergie de liaison E_n . B est inversement proportionnel à l'extension des états étendus («tail states») aux bords de bande.

L'équation de Schockley relie également distribution spectrale S de la PL et taux d'absorption (équation 2.6). Pour le bord de bande d'Urbach (extension des états d'énergie entre bande de valence et bande de conduction, dans le gap du matériau), l'absorption varie exponentiellement avec l'énergie.

$$S = (h\nu)^2 \alpha \exp\left(\frac{-h\nu}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

La figure 2.14 réunit les données acquises pour la couche N1204 (d'épaisseur $d = 419$ nm, déterminée par RBS/C) pour la transmission, la PL à 7 K ainsi que le coefficient d'absorption calculé dans un modèle simple couche en tenant compte de la réfraction. On note que la courbe de transmission (ainsi que le coefficient d'absorption calculé à partir de cette dernière) présente un épaulement à la longueur d'onde du pic de PL. Cet épaulement est caractéristique d'une émission excitonique. Afin de déterminer le gap du matériau, il est admis que la valeur d'absorption correspondant au gap¹⁷ est de $\alpha = 10^{4,8}$, soit environ 272-275 nm (à 300 K) pour la couche N1204.

Il est également intéressant de déterminer l'énergie d'Urbach du coefficient d'absorption pour des énergies proches du bord de bande (figure 2.15). L'ajustement est réalisé grâce à une fonction de la forme $\alpha(h\nu) \propto \exp\left(\frac{h\nu}{E_{Urb}}\right)$. Pour la couche N1204, l'ajustement donne $E_{Urb} = 87,6$ meV. Cette

17. Pour le GaN, la valeur $\alpha = 10^{4,8} \text{ cm}^{-1}$ correspond à l'énergie comprise entre celles des excitons libres A et B, quelque soit la température. Pour l'AlGaIn, il est supposé que cette même valeur de l'absorption correspond également au gap du matériau sur toute la plage de composition.

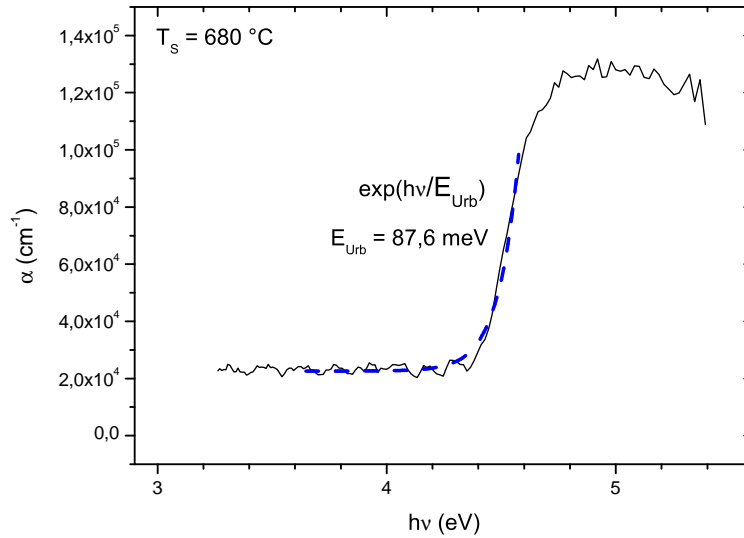


FIGURE 2.15 – Coefficient d'absorption avec ajustement pour les énergies proches du bord d'absorption (couche ^{N1204}).

dernière grandeur est directement liée au désordre structural (défauts ponctuels, désordre d'alliage, gradients de contrainte) ainsi qu'aux transitions excitoniques dans la couche d'AlGa_N. Ainsi, l'énergie d'Urbach varie comme la qualité cristallographique et le degré d'ordre de l'alliage. De faibles énergies correspondent donc à des alliages présentant un faible degré de désordre structural, proche d'un binaire GaN ou AlN. Pour comparaison, une couche de GaN par PA-MBE présente une énergie d'Urbach de 30 meV et de 12,5 meV pour une croissance MOCVD.[BAB⁺97][BOHCC⁺99] Pour des croissances haute température (800 °C) d'alliages d'AlGa_N (à teneur en Al comprise entre 50 et 80 %) désordonnés, les énergies d'Urbach s'échelonnent entre 120 et 230 meV.[BAB⁺97]

Finalement, l'énergie de bande interdite mesurée à 300 K est corrigée de la température grâce une relation de type Bose-Einstein. La littérature donne une correction de + 64 meV sur toute la gamme de composition en Al pour obtenir l'énergie de bande interdite à 5 K.[BAB⁺97] Cela abaisse le gap d'environ 5 nm, soit un gap à 267-270 nm pour la couche ^{N1204}.

La figure 2.16 regroupe l'ensemble des données recueillies en transmission optique ainsi que les coefficients d'absorption calculés à partir de ces dernières pour la série de couches 2.11. Les énergies d'Urbach correspondantes sont données figure 2.17.

On note une diminution avec la température de croissance de l'énergie d'Urbach entre 760 °C et 700 °C, puis celle-ci réaugmente pour des températures plus basses. Cette diminution est signe d'une meilleur homogénéité de l'alliage (ainsi qu'une meilleure qualité cristallographique). On peut constater que ces résultats sont cohérents avec les mesures de χ_{min} réalisées par RBS/C. Dans les deux cas, on note qu'il existe un optimum pour de faibles températures de croissance : aux alentours de 660-680 °C en RBS/C et 680-700 °C en transmission optique.

Photoluminescence L'ensemble des couches réalisées avec un ratio $\frac{III}{N} \approx 1,08$ optimisé et à différentes température de croissance a été mesuré en PL à 7 K, avec une excitation à $\lambda = 244$ nm (figure 2.18).

Les spectres d'absorption permettent d'assigner les pics de PL situés aux alentours de 280 nm (4,4 eV) à des émission proches du bord de bande.

Les deux couches réalisées aux plus hautes températures (720 et 760 °C) présentent un épaulement à 4,1 eV, ainsi qu'une bande additionnelle à 3,7 eV (pour la couche à 760 °C). Ces épaulements sont *a*

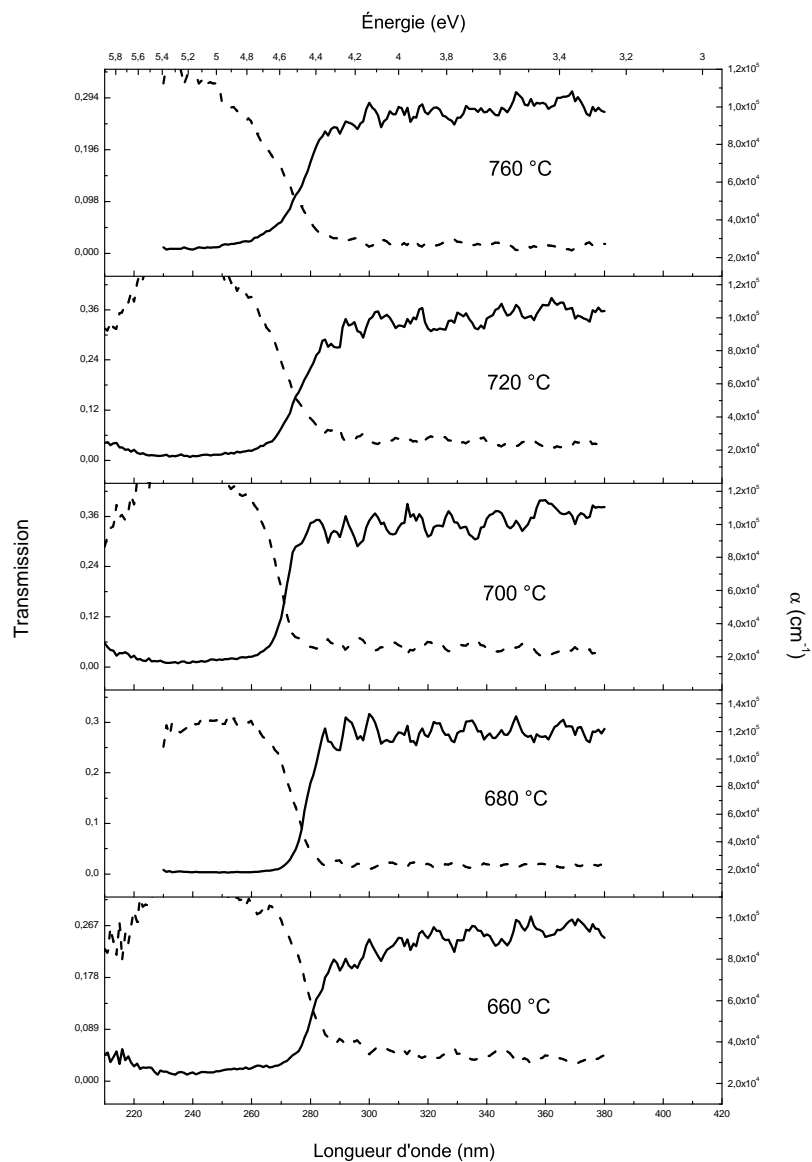


FIGURE 2.16 – Transmissions optiques (trait continu, échelle de gauche) et coefficients d'absorption (trait pointillé, échelle de droite) correspondant pour la série de couches 2.11, mesurés à 300 K.

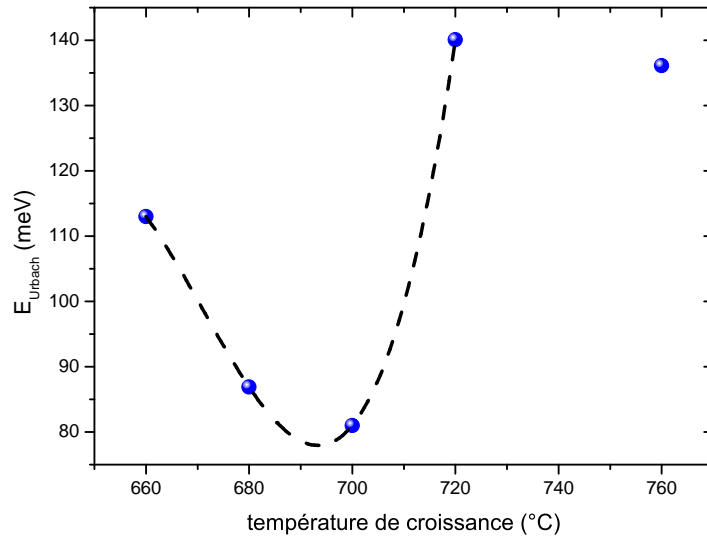


FIGURE 2.17 – Énergies d'Urbach obtenues à partir de l'ajustement du coefficient d'absorption pour la série de couches 2.11. La ligne pointillée est un guide pour l'œil.

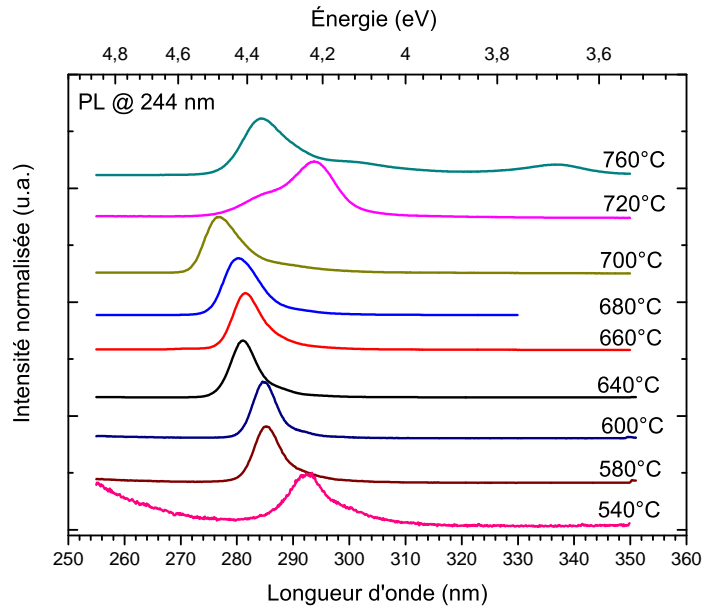


FIGURE 2.18 – PL à $T = 7$ K des couches réalisées à des températures de croissance s'échelonnant de 760 à 540 °C.

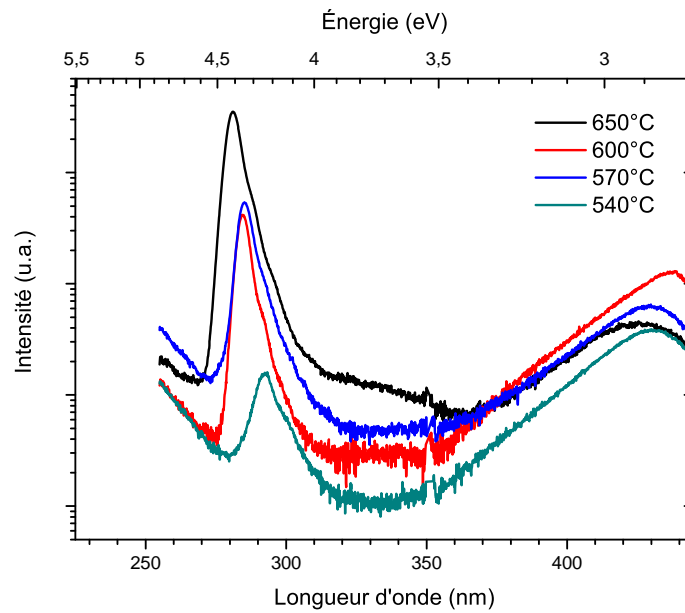


FIGURE 2.19 – PL à 7 K (échelle log.) pour différentes températures de croissance.

priori dus à des émissions en bord de bande d'autres phases AlGaN présentant une plus faible teneur en Al. La bande additionnelle est quant à elle attribuée à une bande de défaut de type DAP (*cf.* partie 2.3.1). Toutes les couches présentent également une bande de défaut de faible intensité à 2,8-2,9 eV de type bande jaune (figure 2.19). Cette bande jaune est généralement attribuée à une transition entre niveau donneur («shallow donor») et lacune d'élément III (défaut ponctuel de type défaut profond). [NZHF03][WN04]

Les spectres de PL à 7 K et 300 K pour différentes températures de croissance sont présentés figure 2.20. Pour une même température de croissance, l'échelle en intensité est identique mais varie d'un échantillon à l'autre. Pour toutes les couches, on constate la présence de bandes de défauts intenses à basse énergie de type bande jaune et bande violette, dont l'intensité varie peu avec la température de mesure. Concernant la bande bleue, cette dernière est intense pour les échantillons réalisés aux plus «hautes» températures (660, 700 et 720 °C). Il est intéressant de noter qu'à $T_S = 600$ °C, la bande bleue est quasi absente que ce soit à 7 K ou 300 K.

On note enfin que les bandes d'émission pour les couches réalisées à moins que 700 °C présentent une forme de pic asymétrique vers les basses énergies. Cette asymétrie est liée à des états excitoniques localisés.

La largeur à mi-hauteur des pics de PL a ensuite été extraite par ajustement gaussien (figure 2.21). Cette mesure est délicate à cause du caractère multi-gaussien des pics de luminescence. On observe néanmoins que la largeur à mi-hauteur des pics en bord de bande diminue avec la température de croissance. Cette décroissance se poursuit jusqu'à environ 600 °C, avant de réaugmenter par la suite. Pour une croissance à $T_S = 600$ °C, la largeur à mi-hauteur du pic est de seulement 74,9 meV. Une telle largeur est caractéristique d'un alliage homogène, présentant un élargissement des pics de luminescence principalement dû au désordre intrinsèque de l'alliage (*cf.* annexe E).

Mesures d'efficacité radiatives La figure 2.22 présente les intensités intégrées à 40 K et 300 K des pics de PL proche du bord de bande, à puissance d'excitation et temps d'acquisition constants. À 40 K comme à 300 K, les intensités diminuent lorsque la température de croissance diminue de 720 °C (N^{1214}) à 600 °C (N^{1256}). Toutefois, le ratio $\frac{I_{300K}}{I_{40K}}$ décroît entre 720 °C et 640 °C (N^{1255}) avant de réaugmenter à plus faible température de croissance. On peut supposer que les plus fortes intensités radiatives sont dues à la création de centres de localisation et que les alliages les plus homogènes

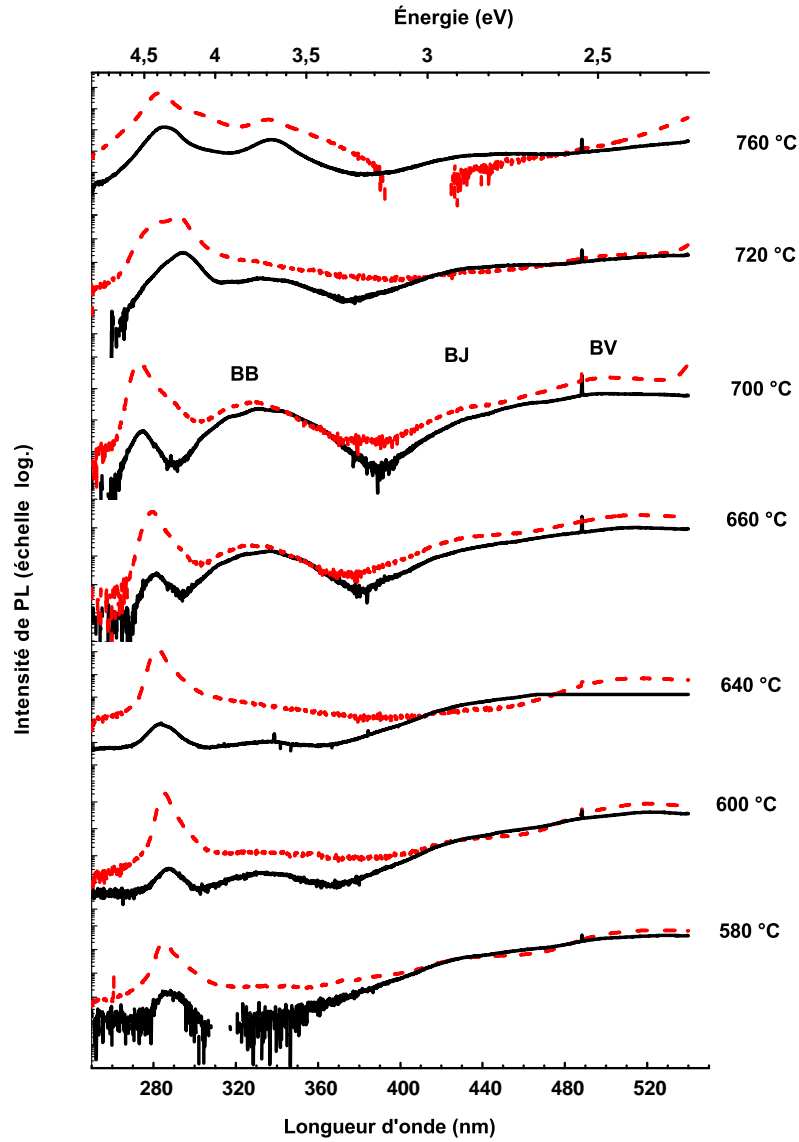


FIGURE 2.20 – PL à 7 K et 300 K (échelle log.) pour différentes températures de croissance. Sont également indiquées les positions approximatives des bandes bleues (BB), jaunes (BJ) et violettes (BV).

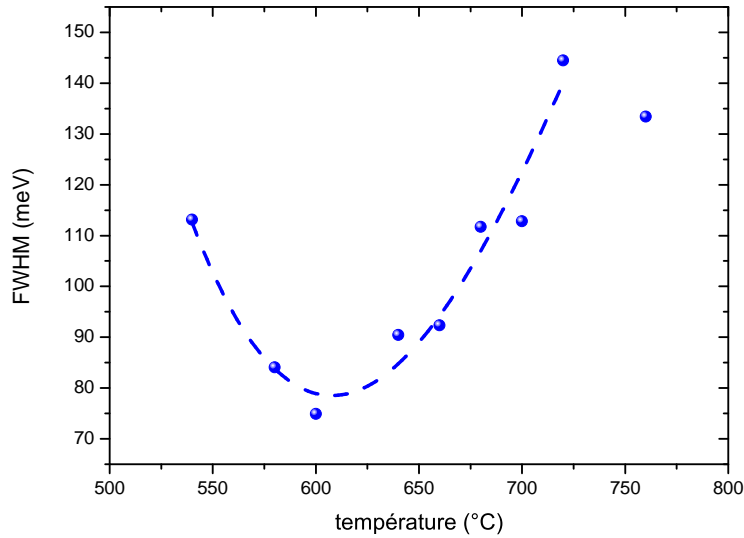


FIGURE 2.21 – FWHM des pics de PL présentés figure 2.18, obtenues par ajustement gaussien. La courbe pointillée est un guide pour l’œil.

sont réalisés lorsqu’elles atteignent leur minimum (*i.e* aux alentours de $T_S = 640$ °C). D’autre part, la diminution de l’intensité de PL lorsque T_S décroît est sans doute liée à une augmentation de la densité de défauts agissant comme centres de recombinaison non-radiatifs.

La figure 2.23 présente les mesures d’efficacité quantique interne (assimilées au ratio $\frac{I_{300K}}{I_{7K}}$) réalisées sur la série d’échantillons présentée tableau 2.11. On note que la tendance est similaire à celle observée figure 2.22. Les différences en valeurs absolues des efficacités radiatives peuvent s’expliquer par les différentes zones de pointé pour la PL, conjuguées à un faisceau d’excitation de diamètre proche du millimètre.

Mesure du Stokes-shift Combiner les mesures d’absorption optique et de PL permet d’extraire les valeurs de Stokes-shift en fonction de la température de croissance (figure 2.24). Le Stokes-shift (décalage en énergie entre bord d’absorption et émission de PL) est une mesure de la différence entre énergie des états étendus reflétant la composition moyenne en Al de l’alliage et celle des états localisés à plus faible teneur en Al. C’est donc une sonde locale (à l’échelle nanométrique) des fluctuations de potentiel de l’alliage ternaire. Dans notre cas, il est observé une forte augmentation du Stokes-shift (de 130 meV à 430 meV) lorsque la température de croissance augmente de 670 à 720 °C. La création de fluctuations de composition est donc favorisée à haute température de croissance.

Soulignons que des simulations *ab initio* menées par Gorczyca *et al.* ont montré que l’écart d’énergie de bande interdite entre alliages uniforme et alliage présentant des clusters de dimensions nanométriques atteint 300 meV pour des couches d’Al_xGa_{1-x}N. Ce décalage en énergie dépend de la composition en Al : il est nul pour des matériaux binaires (Ga_N et Al_N) et maximal pour $x \approx 60$ %.[GSCS11a]

D’autre part, on remarque également que Stokes-like shift et largeurs à mi-hauteur des pics de PL augmentent conjointement avec la température de croissance (figure 2.25). Cela va bien dans le sens d’une augmentation de l’inhomogénéité d’alliage lorsque la température de croissance augmente.

Spectroscopie Raman Des couches réalisées avec des conditions de croissance optimisées pour l’obtention d’un alliage homogène ont été analysées par spectroscopie Raman (pour plus de détails sur les mesures se référer au chapitre 3). La fréquence des vibrations correspondant à la diffusion

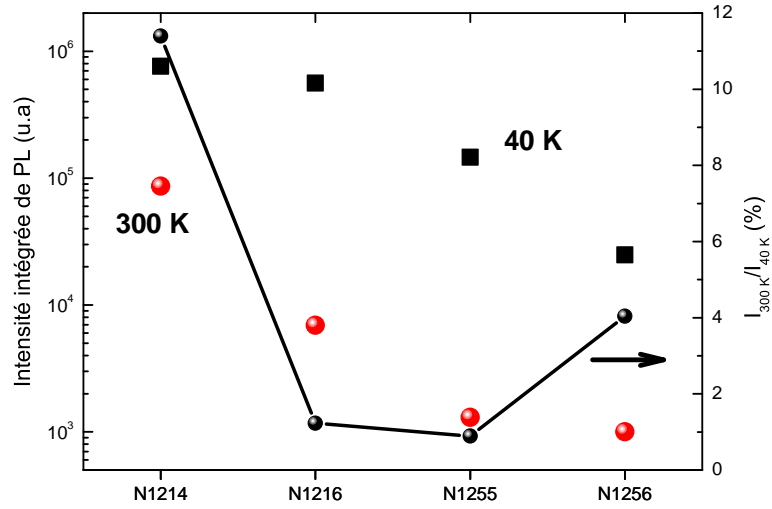


FIGURE 2.22 – Intensités intégrées de PL à 40 K et 300 K pour les couches N1214, N1216, N1255 et N1256, ainsi que leur ratio.

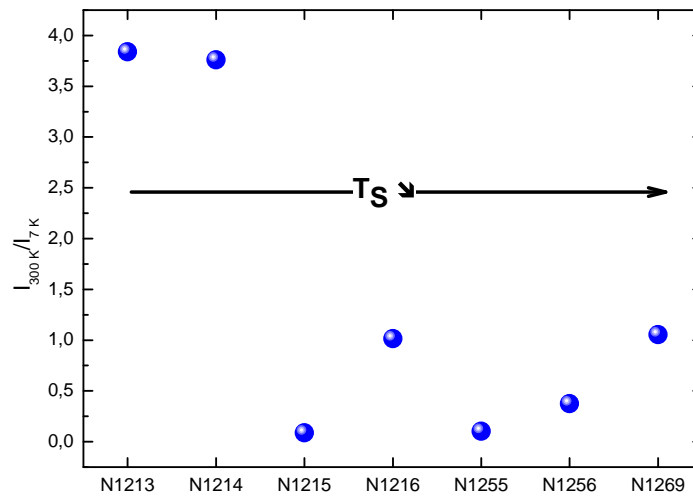


FIGURE 2.23 – Ratio des intensités intégrées (pour l'émission en bord de bande) de PL à 7 K et 300 K pour les couches N1214-N1216, N1255, N1256 et N1269.

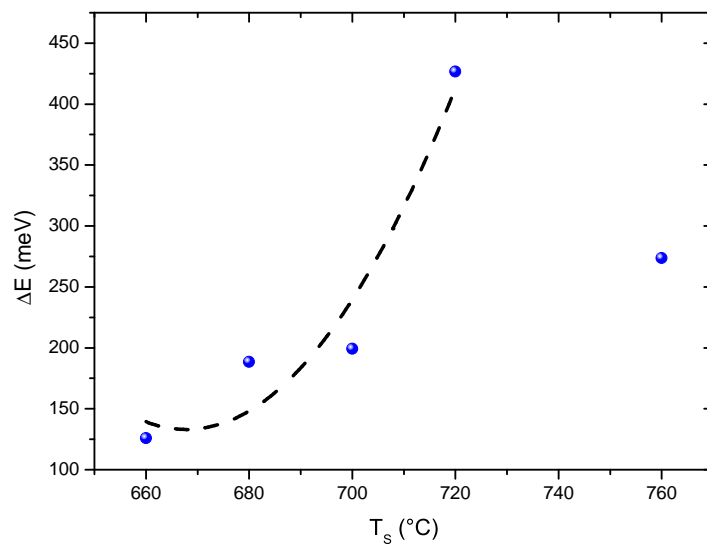


FIGURE 2.24 – Stokes-shift ΔE entre bord d'absorption, corrigé de la température de mesure, et émission de PL à 5 K.

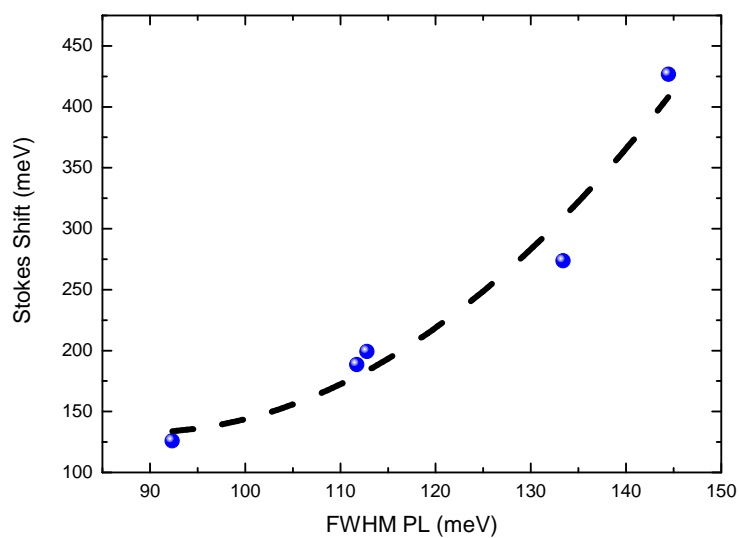


FIGURE 2.25 – Stokes-shift en fonction de la largeur à mi-hauteur du pic de PL à 5 K. (La ligne pointillée est un guide pour l'œil réalisé avec un ajustement quadratique.)

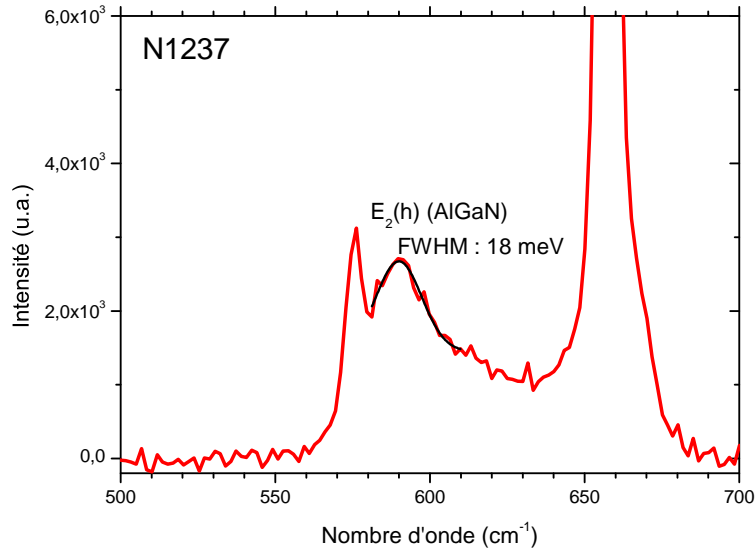


FIGURE 2.26 – Spectre Raman à température ambiante (en rouge) et ajustement gaussien (en noir) pour la couche d'AlGaN ^{N1237}.

Raman dépend de la longueur des liaisons atomiques ainsi que de la distorsion du réseau, à l'échelle de quelques distances atomiques. Dans un alliage, les pics de phonons sont donc élargis à cause des fluctuations de composition. Par conséquent, la mesure de la largeur des pics de phonons est aussi un indicateur de l'homogénéité de l'alliage. Dans le cas d'un alliage homogène d'AlGaN (*i. e.* avec une répartition aléatoire des atomes de Ga et d'Al sur le même sous-réseau), il est attendu que l'élargissement soit maximal pour une teneur en Al d'environ 50 % (liée à l'entropie de mélange de l'alliage). Liu *et al.* ont ainsi mesuré des FWHM pour le pic E_2 d'environ 15 cm^{-1} pour des teneurs en Al de 54 et 64 % (croissances MOCVD sur saphir plan c)[LBP01] et Bergman *et al.* des FWHM d'environ 20 cm^{-1} pour la même gamme de compositions (croissances MOCVD sur SiC (0001) avec buffer AlN).[BBP⁺97] La mesure de la largeur du pic $E_2(h)$ pour la couche d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}^{\text{N1237}}$ (III/N = 1 ; $T_s = 700^\circ\text{C}$) est rendue difficile dans notre cas à cause de sa proximité avec un pic phonon du saphir et du fort fond continu dû à la luminescence de la couche. Après soustraction du fond continu, un ajustement gaussien donne une FWHM de $18 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Il semblerait donc que des conditions de croissance optimisée permettent donc bien d'obtenir une couche homogène, présentant peu ou pas de fluctuations de composition au sein d'une matrice désordonnée.

Qualité structurale par diffraction X haute résolution

Des mesures en DRX sur la raie symétrique 0002 ont été réalisées (balayages $\omega - 2\theta$ et rocking curve ω). Les pics relatifs à l'AlGaN en $\omega - 2\theta$ montrent une asymétrie qui peut être liée à une relaxation partielle de la contrainte ou à un gradient de composition. Les nitrures d'éléments III avec une orientation $\langle 0001 \rangle$ ont par nature une structure en grains colonnaires. Ceux-ci possèdent des degrés de liberté (désorientations) dans le plan de croissance («twist») et hors du plan («tilt»). Dans le cas d'un alliage ternaire, l'élargissement des balayages symétriques $\omega - 2\theta$ est lié à l'occupation aléatoire du sous-réseau par un atome de Ga ou d'Al. L'élargissement des pics lors de balayages ω est quant à lui dû à la désorientation des colonnes. Ces dernières s'accompagnent de la formation de dislocations vis et mixtes, dont la densité augmente avec la largeur des pics de diffraction.

Les largeurs à mi-hauteur pour les deux types de balayages lors d'une croissance à haute température (760°C) et une croissance avec une température de substrat optimisée (660°C) pour la formation

d'un alliage homogène sont présentées tableau 2.13. Des valeurs de la littérature pour différentes teneurs en Al, substrats et méthodes de croissance sont également données pour comparaison.

Pour la couche réalisée à $T_S = 660$ °C, la largeur à mi-hauteur de la réflexion 0002 en rocking curve est de 630 arcsec. La largeur à mi-hauteur correspondant à la couche «haute température» est quasiment identique (593 arcsec). Les valeurs à mi-hauteur données pour l'AlN correspondent à l'ensemble (couche tampon + substrat) pour nos croissances PA-MBE, et uniquement aux templates dans tous les autres cas. Il est à noter que les variations significatives de la qualité de l'AlN (tant du substrat que de la couche tampon) d'une croissance à l'autre rendent difficiles des comparaisons fines des largeurs à mi-hauteur de l'AlGa_N pour différentes conditions de croissance. Nos valeurs de FWHM pour des rocking curves 0002 sont supérieures aux valeurs rapportées pour des croissances MO-CVD et PA-MBE pour des alliages à teneurs en Al similaires.[WWH⁺07][MDBA⁺03] Néanmoins, elles demeurent toutes deux dans la plage de FWHM (200-900 arcsec) généralement rapportées pour des alliages d'AlGa_N à forte teneur en Al (de 50 % à 70 %).

2.3.4 Annihilation de positrons et PL résolue en temps

PL résolue en temps

L'étude de la photoluminescence résolue en temps (PLRT) consiste à exciter le matériau avec un pulse de lumière. Cette excitation entraîne la création d'une population initiale de porteurs de charge. La PLRT est la mesure du déclin de la photoluminescence produite par leurs recombinaisons en fonction du temps. L'évolution de l'intensité de luminescence est alors caractérisée par un temps de déclin τ de l'intensité de luminescence (généralement défini comme le temps nécessaire pour que l'intensité décroisse d'un facteur 1/e par rapport à sa valeur au moment de l'excitation). Il est évident que la durée de l'excitation doit être courte par rapport au temps de déclin, idéalement c'est un Dirac. Dans ce cas, le déclin de l'intensité de PL, $I(t)$, est donné par la résolution de l'équation 2.7.¹⁸ De façon générale, le déclin de PL est donc de la forme $I(t) = I_0 \exp(-\frac{t}{\tau})$, avec $I(0) = I_0$.

$$\frac{dI(T)}{dt} = -\frac{1}{\tau} I(t) \quad (2.7)$$

Application à l'étude de couches d'Al_{0,50}Ga_{0,50}N réalisées à $T_S = 680$ °C, $\frac{\phi_{Al} + \phi_{Ga}}{\phi_N} = 0,9$ et $1,1$

La localisation au sein de nos couches d'AlGa_N PA-MBE à forte teneur en Al a également été sondée par une approche couplée spectroscopie d'annihilation de positron (SAP) et PLRT, ainsi que par des mesures en PL (intégrée en temps) et PLRT résolues en température. SAP et PLRT sont directement liées à l'efficacité quantique interne d'une couche, dans la perspective de réaliser une diode émettant dans l'UV lointain. En particulier, les dispositifs étant utilisés à température ambiante, il est intéressant de connaître quels sont les phénomènes limitant l'efficacité de l'émission lumineuse à cette température. Il est possible de relier efficacité quantique interne η_{int} (cf. partie «DEL UV-C et facteurs de mérite») que l'on peut mesurer en faisant le ratio entre intensité d'émission à l'ambiante et intensité d'émission à 5 K au temps de vie tel que mesuré en PLRT. Ce dernier se décompose en temps de vie radiatif τ_R et temps de vie non-radiatif τ_{NR} (équation 2.8).

$$\eta_{int} = \frac{\tau_{NR}}{\tau_R + \tau_{NR}} \quad (2.8)$$

18. Plus généralement, l'évolution de la recombinaison des porteurs de charges est donnée par $\frac{dI(T)}{dt} = \tilde{P} - \frac{1}{\tau} I(t)$. Le terme \tilde{P} correspond à l'injection de paires électron-trou dans le matériau grâce à l'absorption du laser dans le matériau. Ce terme est nul dans le cas de la PLRT puisque la durée de l'excitation est très courte. Lors de PL avec une excitation continue, c'est le terme à gauche de l'équation qui est nul, et on s'attend donc à ce que l'intensité de PL varie linéairement avec la puissance d'excitation.

Teneur en Al Méthode de croissance Substrat	$\Delta(2\theta - \omega)$ AlGaN	$\Delta(2\theta - \omega)$ AlN	$\Delta\omega$ AlGaN	$\Delta\omega$ AlN	Réf.
Al _{0,60} Ga _{0,40} N PA-MBE (T _s = 760 °C) AlN/Al ₂ O ₃	461	78	593	240	
Al _{0,64} Ga _{0,46} N PA-MBE (T _s = 660 °C) AlN/Al ₂ O ₃	595	88	630	150	
substrats AlN/Al ₂ O ₃ MOCVD				50-100	
Al _{0,46} Ga _{0,54} N PA-MBE GaN/Al ₂ O ₃	240	30	475	290	[MDBA ⁺ 03]
Al _{0,46} Ga _{0,54} N PA-MBE AlN/Al ₂ O ₃	230	55	890	75	[MDBA ⁺ 03]
Al _{0,60} Ga _{0,40} N PA-MBE AlN/Al ₂ O ₃			400		[MGL ⁺ 06]
Al _{0,67} Ga _{0,33} N PA-MBE AlN/Al ₂ O ₃	590	55	320	75	[MDBA ⁺ 03]
Al _{0,54} Ga _{0,46} N MOCVD AlN/Al ₂ O ₃			597		[WWH ⁺ 07]
Al _{0,58} Ga _{0,42} N NH ₃ -MBE AlGaN/Al ₂ O ₃			1200		[WWW ⁺ 07]
Al _{0,50} Ga _{0,50} N MOCVD AlN massif			200	36	[RSK ⁺ 07]
Al _{0,60} Ga _{0,40} N MOCVD AlN/Al ₂ O ₃			300	40	[SZS ⁺ 10]
Al _{0,60} Ga _{0,40} N MOCVD AlN/Al ₂ O ₃			250	80	[SZS ⁺ 10]

TABLE 2.13 – Largeurs à mi-hauteur (en arcsec) des pics de diffraction 0002 pour les couches d'Al-GaN réalisées avec un rapport de flux $\frac{\phi_{III}}{\phi_N} = 1,08$ à haute et basse température de croissance en PA-MBE. Des valeurs issues de la littérature sont également incluses pour comparaison.

Réf.	N1203	N1204
Épaisseur (nm)	381	419
Teneur en Al (%)	49	53
χ_{min} (%)	4,8	4,3
T_S (°C)	680	680
T_{Ga} (°C)	855	860
ϕ_{Ga} (MC.s ⁻¹)	0,115	0,135
T_{Al} (°C)	1120	1130
ϕ_{Al} (MC.s ⁻¹)	0,115	0,135
$\frac{\phi_{Ga} + \phi_{Al}}{\phi_N}$	0,9	1,08

TABLE 2.14 – Caractéristiques des couches N1203 et N1204 réalisées à basse température en conditions riche-azote et légèrement riche-métal. Valeurs d'épaisseurs, de compositions et de χ_{min} obtenues par mesures RBS/C.

La relation entre temps de vie mesuré et temps de vie radiatif et non-radiatif est donnée par l'équation 2.9.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \quad (2.9)$$

Les temps de vie sont relativement longs pour des couches d'AlGaIn, d'InGaIn ou de GaIn (quelques ns). Chichibu *et al.* ont montré que cela était dû à de fortes concentrations de lacunes d'éléments III, telles que mesurées par SAP.¹⁹ Dans ce cas, le temps de vie mesuré en PL est donc principalement une mesure du temps de vie non-radiatif de la couche d'AlGaIn.

En pratique, il est avantageux d'avoir des temps de vie radiatifs courts afin d'augmenter l'efficacité quantique interne. Pour un alliage parfaitement homogène, cela est signe de la présence de localisation intrinsèque liée au désordre d'alliage. Il est également possible de créer de la localisation additionnelle en créant une inhomogénéité de composition dans l'alliage. Pourtant, les efficacités radiatives internes restent particulièrement faibles pour les couches d'AlGaIn (tableau 2.15) : les temps de vie non-radiatifs sont donc courts (de l'ordre de quelque dizaines de ps à 300 K).[CHOU11]

Nous avons donc suivi la démarche suivante pour caractériser deux couches d'AlGaIn PA-MBE (décrites tableau 2.14) : les mesures de SAP ont été réalisées au sein du groupe du Prof. Chichibu et les mesures de PLRT au sein de notre laboratoire, grâce à une excitation sup-énergie de bande interdite et un montage de PLRT permettant la mesure de temps de vie longs.²⁰ L'excitation a été réalisée grâce à un laser titane-saphir pompé par un laser YAG doublé. L'émission du laser Ti-Sa a ensuite été triplée en fréquence afin d'avoir une excitation (à $\lambda \approx 270$ nm) permettant l'excitation de couches d'Al_{0,50}Ga_{0,50}In. Afin de pouvoir mesurer des temps de vie longs, un «cavity dumper» a été utilisé afin de pouvoir diviser la fréquence d'excitation. Le signal est détecté par une «streak camera» (montage décrit dans la thèse de J. Renard [Ren09]). Concernant la SAP, S est une mesure de la densité et de la taille de défauts chargés négativement (lacunes d'éléments III par exemple). Pour les binaires AlN et GaIn, la valeur du paramètre S est d'environ 0,44 (couches non-dopées et contenant une faible densité de défauts). Une couche d'AlGaIn sans défauts ponctuels devrait donc avoir le même paramètre S, son éventuelle augmentation étant signe d'une augmentation de la densité de défauts. Expérimentalement, il a été constaté pour des couches MOCVD que S dépend de la teneur en Al et connaît un maximum pour x = 70 % (S = 0,47).[OCU⁺04] Dans nos couches PA-MBE, nous

19. Un paramètre S est extrait du spectre de rayons γ d'élargissement Doppler obtenu par annihilation e^+e^- , voir par exemple [CUO⁺06] pour plus de détails.

20. cf. [NKF99] et [KOK⁺01] pour une explication détaillée des mesures de PLRT dans le cas de matériaux III-N sujets à des recombinaisons radiatives et non-radiatives.

Teneur en Al	Technique de croissance	η_{int} à 300 K (%)	S (SAP)	Réf.
GaN			0,44	[UCC ⁺ 01]
Al _{0,11} Ga _{0,89} N		0,3		
Al _{0,35} Ga _{0,65} N	MOCVD	0,16	0,46	[OCU ⁺ 04]
Al _{0,49} Ga _{0,51} N		0,07		
Al _{0,62} Ga _{0,38} N			0,465	
Al _{0,97} Ga _{0,03} N		0,8	0,47	[CHOU11]
AlN	HVPE		0,46	[UIK ⁺ 09]
			0,49	^{N1203}
Al _{0,50} Ga _{0,50} N	PA-MBE		0,48	^{N1204}

TABLE 2.15 – Efficacités quantiques internes et paramètres S pour des couches d'AlGaIn à différentes compositions réalisées par MOCVD et PA-MBE. On note que les efficacités les plus élevées sont obtenues pour les couches d'AlGaIn avec des compositions proches des binaires GaN et AlN.

avons noté, cf. section 2.3.3, que la bande de défaut «jaune» est très intense à température ambiante. Dans le cas du GaN, il a été montré par Saarinen *et al.* que l'intensité de PL de la bande jaune de défaut augmente avec la densité de lacunes de Ga.[SLK⁺97] On s'attend donc à ce que la valeur de S soit élevée et c'est en effet ce qui est observé avec des valeurs de S de 0,48 (couche ^{N1203}) et 0,49 (^{N1204}) pour des couches d'AlGaIn (x = 50 %, déterminée par RBS/C). La faible efficacité quantique interne des couches d'AlGaIn est donc liée à une forte densité de défauts ponctuels de type lacunes d'Al²¹ ainsi qu'à la composante non-radiative (vis-à-vis du bord de bande) de l'émission due à une forte densité de défauts.

La figure 2.27 présente les mesures réalisées par SAP sur les couches ^{N1203} et ^{N1204}. Plus l'énergie E du faisceau de positrons augmente, plus on sonde profondément dans la couche. La forte remontée du paramètre S à basse énergie (quelques keV) est due à l'annihilation de positrons en surface, suivent les valeurs de S pour la couche d'AlGaIn (2 keV < E < 6 keV), celles pour l'AlN (6 keV < E < 15 keV). La décroissance finale (E > 15 keV) est due à l'annihilation dans le saphir du substrat. Les valeurs du paramètre S pour l'AlGaIn (S = 0,48-0,49) sont caractéristiques de lacunes d'éléments III ou de complexes lacunes d'éléments III-lacunes d'azote. Elles permettent d'exclure la présence d'oxygène en substitution de l'azote (comme attendu pour des croissances MBE sous ultra-vide).[UIK⁺09] Les valeurs du paramètre S pour les couches d'AlGaIn PA-MBE sont légèrement supérieures aux valeurs obtenues pour des couches MO-CVD. Cela indique que, même pour des conditions de croissances «optimisées» pour obtenir des couches homogènes, nos couches contiennent une plus grande densité de défauts. Chichibu *et al.* ont assigné ces défauts dans des couches d'AlGaIn à des lacunes d'Al.[CUO⁺06] Les mesures de SAP sont en accord avec les mesures optiques : FWHM des pics de PL et Stokes-shift sont en effet plus importants que pour les couches MOCVD.

Les mesures de PLRT à 7 K pour l'émission en bord de bande pour les couches ^{N1203} et ^{N1204} sont montrées figure 2.28. Les courbes de déclin de l'intensité I(t) de PL peuvent être ajustées en utilisant des biexponentielles (équation 2.10).

$$I(t) = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (2.10)$$

Il est généralement admis que la constante de déclin courte (τ_1) est celle du temps radiatif des excitons localisés. La constante de déclin longue (τ_2) est attribuable à des phénomènes de piégeage/dépiégeage des électrons et des trous sur des états pièges à l'intérieur du gap. À basse température, on peut considérer que les phénomènes non-radiatifs sont absents. Les résultats des ajustements sont donnés ta-

21. L'énergie de formation des lacunes d'Al décroît avec la teneur en Al des couches d'AlGaIn. Elle est plus faible pour la formation de lacunes d'Al dans AlN que pour la formation de lacunes de Ga dans GaN.[CUO⁺06]

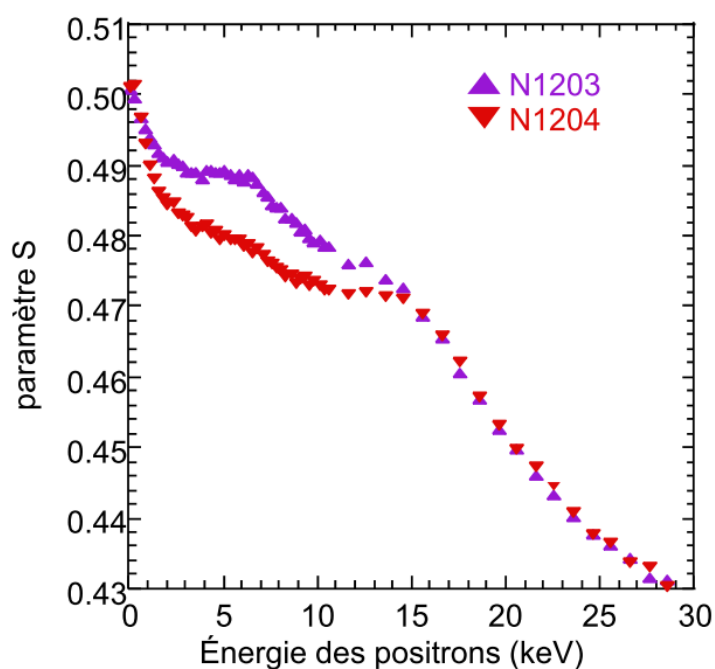


FIGURE 2.27 – Paramètre S en fonction de l'énergie des positrons incidents pour les couches décrites tableau 2.14.

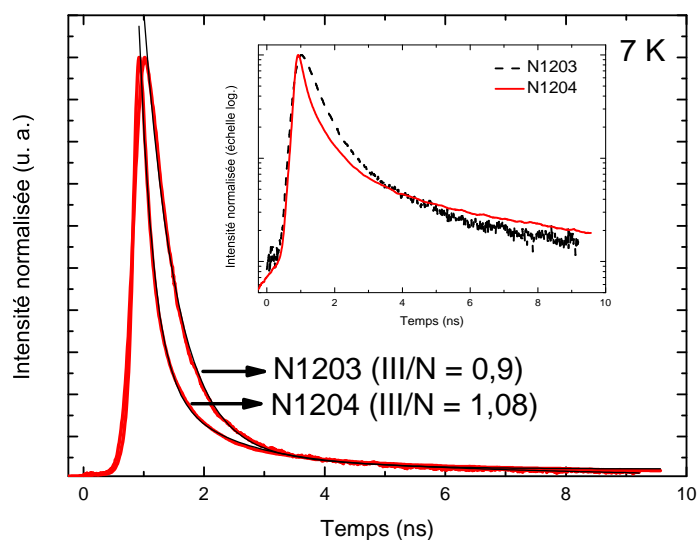


FIGURE 2.28 – PLRT à basse température (7 K) (traits épais rouges) pour les couches décrites tableau 2.14. L'ajustement par une bi-exponentielle est représentée en trait fins (noirs). En insert, mêmes données représentées en échelle log.

Réf.	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)
N1203	0,53	5,1
N1204	0,22	1,21

TABLE 2.16 – Constantes de déclins courtes et longues obtenues par l'ajustement des données de la figure 2.28 par l'équation 2.10.

bleau 2.16. On constate que les temps de déclins pour les deux couches sont particulièrement courts (quelques centaines de ps). Cela est signe que l'efficacité radiative (tout du moins à basse température) est très bonne, en l'absence de phénomènes non-radiatifs. Cette forte efficacité radiative est une propriété générale des alliages d'AlGaIn à forte teneur en Al (ainsi que de l'AlN [OHU⁺10]). Elle est due à la faible extension spatiale a_B de l'exciton (1,7 nm pour l'AlN, contre 3,4 nm pour le GaN). En effet, la force d'oscillateur f est inversement proportionnelle au temps de vie radiatif. La force d'oscillateur (quantité sans dimension) est une mesure de la probabilité de transition des excitons. Pour des excitons libres, f est de l'ordre de $(\frac{a}{a_B})^3$ ($6 \cdot 10^{-3}$ pour l'AlN et $8 \cdot 10^{-4}$ pour le GaN, soit une variation d'environ un ordre de grandeur). Dans le cas d'excitons liés à des impuretés, la force d'oscillateur est à corriger de la probabilité de trouver une impureté, $f_{\text{excitonlié}} = (\frac{a_B}{a})^3 \cdot f$ et est donc alors de l'ordre de 1.[HPMF87] Cela explique pourquoi les transitions excitoniques de type exciton lié à un donneur observées dans les alliages d'AlGaIn présentent des temps de transitions courts, de l'ordre de la nanoseconde.

Les temps de vie à basse température et les mesures de SAP sont cohérents : le paramètre S est plus grand pour la couche ^{N1203} qui présente également les temps de vie les plus longs. On note que les temps de vie les plus courts ainsi que le plus faible paramètre S sont obtenus pour la couche ^{N1204} réalisée :

- à basse température (680 °C),
- avec un rapport de flux à la stœchiométrie ($\frac{\phi_{III}}{\phi_N} = 1,08$).

Application à l'étude de couches d'Al_{0,50}Ga_{0,50}In réalisées à $\frac{\phi_{Al} + \phi_{Ga}}{\phi_N} = 1,1$; en fonction de T_S

La série de couches présentée tableau 2.11 a également été analysée en PLRT à 7 K. L'intensité a été ajustée à l'aide de bi-exponentielles. Un temps de déclin moyen $\bar{\tau}$ a également été calculé et permet de comparer plus facilement les couches entre elles (les résultats sont donnés dans le tableau 2.17.²² Il est à souligner que l'ajustement par des multi-exponentielles est une méthode très puissante pour ajuster le déclin de PL. D'autres expressions pour le déclin sont également possibles. Celles-ci ont parfois davantage de signification physique qu'un ajustement à l'aide de multiples exponentielles.

Les temps de vie courts sont relativement constants quelque soit la température de croissance. En revanche, les temps longs diminuent avec la température (jusqu'à $T_S = 660$ °C), puis réaugmentent à encore plus faible température de croissance. Le temps de vie moyen a un comportement similaire mais est quasi constant entre 720 °C et 660 °C. Pour toutes les couches, les temps courts aux alentours de 500 ps sont vraisemblablement les temps de vies radiatifs des excitons localisés. Les temps longs sont la signature de phénomènes de piégeage-dépiégeage sur des lacunes métalliques ou leurs complexes. Les temps longs de seulement quelques ns observés dans nos couches sont le signe que la densité de lacunes est sans doute faible,[OCU⁺04] signe d'une bonne optimisation des conditions de croissance. Ces temps longs peuvent également provenir des fluctuations de potentiel induites par de faibles fluctuations de composition. Celles-ci sont des état localisés pouvant diminuer le taux de recombinaison des excitons à basse température. (À haute température, les porteurs sont piégés thermiquement sur les défauts contenus dans le matériau)

22. $\bar{\tau} = \frac{I_1 \tau_1^2 + I_2 \tau_2^2}{I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2}$

Réf.	T_S (°C)	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	$\bar{\tau}$ (ns)
N1213	760	0,61	6,1	2,47
N1214	720	0,50	3,44	1,16
N1215	700	0,44	3,7	1,22
N1204	680	0,22	1,21	0,86
N1216	660	0,48	2,75	1,56
N1255	640	0,63	6,09	4,25
N1256	600	0,42	5,03	3,79
Al _{0,49} Ga _{0,51} N (MOCVD, [OCU ⁺ 04])		0,54	41	

TABLE 2.17 – Temps de vie à 7 K pour la série de couches réalisées en condtions légèrement riche-Ga, à différentes températures de croissance

Réf.	N1166	N1167	N1168	N1169	N1192	N1193
épaisseurs (nm)		362	442	224	419	374
ϕ_{Al}	0,19	0,19	0,21	0,21	0,2	0,17
ϕ_{Ga}	0,085	0,085	0,15	0,15	0,06	0,045
$\frac{\phi_{Al}}{\phi_{Ga}}$	2,3	2,3	1,4	1,4	3,3	3,7
$\frac{\phi_{III}}{\phi_N}$	0,9	0,9	1,2	1,2	1,04	0,92
ϕ_N	0,3	0,3	0,3	0,3	0,25	0,25
% (nominal)	70	70	70	70	80	68
% (mesuré)		86-87	79	84,5-88	77-78	72

TABLE 2.18 – Conditions expérimentales pour les couches présentées figure 2.29. (Les épaisseurs sont mesurées par RBS/C, les flux sont exprimées en MC.s⁻¹.)

2.4 Étude de la croissance de couches d'AlGa_N à teneur en Al supérieure à 70 %

Nous avons également réalisé des couches d'AlGa_N à teneurs en Al dans la gamme 70-90 %. Cette gamme de teneur en Al est nécessaire pour la réalisation des barrières pour des hétérostructures AlGa_N/AlGa_N émettant loin dans l'UV-C. Les conditions de croissances ainsi que les résultats de mesures RBS sont présentés figure 2.29. (Les conditions expérimentales détaillées sont présentées dans le tableau 2.18.)

On note que l'écart entre compositions attendues et compositions mesurées est supérieur à 10 % pour les trois premières couches. Cela provient d'incertitudes sur la détermination des flux pour cette série de couches. De plus, pour les couches ^{N1167} et ^{N1169}, réalisées à 750 °C, il est probable que la forte désorption du Ga diminue son taux d'incorporation dans la couche.

2.4.1 Mesures optiques

La figure 2.30 présente les spectres de PL à 40 K et 300 K pour les couches N1192 et N1193. Les spectres ont été corrigés du temps d'acquisition afin que l'intensité soit directement comparable. On constate que malgré des conditions de croissances proches (températures de croissance identique, rapport de flux métal/azote soit légèrement riche-N, soit légèrement riche-métal et teneurs en Al similaires), les profils de pics sont très différents. Pour un rapport de flux de 1,04 (^{N1192}), le spectre montre un pic intense à $\lambda = 252$ nm (à 40 K) ; ce pic présente une asymétrie marquée vers les basses énergies. Lorsque la température augmente ce pic demeure (à $\lambda = 253$ nm) et un second pic apparaît

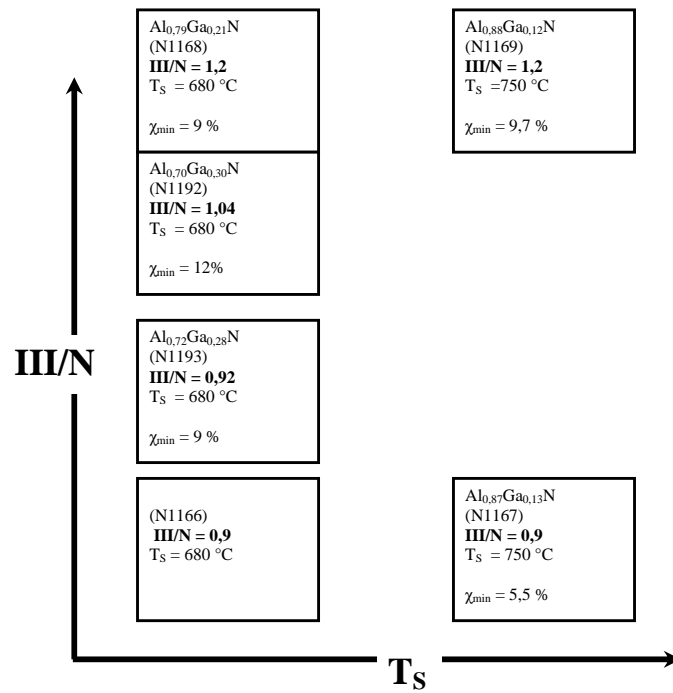


FIGURE 2.29 – Rapport de flux III/N et températures de croissance pour des couches contenant entre 70 et 90 % d'Al (teneur mesurée par RBS/C). Sont également présentées les mesures de χ_{min} sur le Ga pour la surface de la couche d'AlGaN.

Réf.	N1364	N1365
T_S (°C)	685	
ϕ_{Al} (MC.s ⁻¹)	0,17	
ϕ_{Ga} (MC.s ⁻¹)	0,07	0,06
$\frac{\phi_{Al} + \phi_{Ga}}{\phi_N}$ ($\pm 0,02$)	0,98	0,94
Teneur en Al (% , nominale)	70,8	73,9
épaisseur (nm)	350	
E_{PL} (eV)	4,74	4,82
$FWHM_{PL}$ (meV)	188	212

TABLE 2.19 – Paramètres de croissance et résultats des mesures de PL pour les couches N1364 et N1365

(centré aux alentours de 275-282 nm). Ce second pic est plus intense que le pic le plus proche du bord de bande et est sans doute la signature d'une bande de défauts de type «bande bleue». Le rapport d'intensité $\frac{I_{300K}}{I_{40K}}$ (assimilable à l'IQE à 5 K, l'intensité des pics de luminescence évoluant peu aux très basses températures) est d'environ 3,3 %. Cette dernière valeur, relativement importante pour des couches d'AlGa_N, est signe de la présence de centres de localisation dans la couche. La couche réalisée en condition riche azote (^{N1193}) présente (à 40 K) un pic en bord de bande présentant deux contributions : l'une peu intense à $\lambda = 254$ nm et la seconde plus intense à $\lambda = 271$ nm. Ce second pic est soit un pic correspondant à des défauts soit la signature d'une seconde phase de moindre teneur en Al au sein de la couche. À 300 K, le pic à haute énergie disparaît tandis que le pic à 273-276 nm demeure intense ($\frac{I_{300K}}{I_{40K}} = 25$ %). Une telle efficacité radiative est sans doute signe de la présence de structures de faible dimension de type boîtes quantiques AlGa_N.

La PL à 5 K des couches N1166-69 est présentée figure 2.31. (Il est à noter que la puissance d'excitation est forte, entraînant un léger élargissement des pics de PL.) La couche N1168 présente un pic de PL fin à $\lambda = 250$ nm, proche du bord d'absorption (faible Stokes-shift). Les couches N1167 et N1169, réalisées à $T_S = 750$ °C, présentent un pic intense à 269 nm. Ce pic est éloigné du bord d'absorption, qui correspond à des teneurs en Al similaires pour ces deux couches. Le pic de PL de la couche N1167 présente un épaulement à plus basse longueur d'onde ($\lambda = 242$ -248 nm) et la couche N1169 présente même un pic assez individualisé à $\lambda = 240$ nm. La couche N1166 présente également un double pic à des longueurs d'onde similaires à la couche N1169.

Deux couches additionnelles (^{N1364} et ^{N1365}) à forte teneur en Al ont été réalisées avec une température de croissance basse ($T_S = 680$ °C) et un ratio de flux proche de la stœchiométrie. Les mesures de PL à $\lambda = 193$ nm sur ces couches permettent d'observer une émission en bord de bande à environ 260 nm (4,7-4,8 eV) (figure 2.32). Le flux d'Al ayant été gardé constant, le passage de part et d'autre de la stœchiométrie n'explique pas à lui seul le décalage vers les hautes énergies de la PL. On peut donc supposer une réduction du Stokes-shift entre la couche réalisée en condition riche-N (N1365) et la couche réalisée proche de la stœchiométrie (N1364). La largeur des pics de PL est de 188 meV ($\frac{\phi_{III}}{\phi_N} = 1$) et 212 meV ($\frac{\phi_{III}}{\phi_N} = 0,9$), ce qui est en accord avec une réduction du Stokes-shift pour un rapport de flux proche de 1. Les conditions de croissances ainsi que les résultats des mesures de PL sont synthétisés tableau 2.19.

Enfin, des couches d'Al_{0,70}Ga_{0,30}N (N1349, N1350 et N1351) ont été réalisées à une température de croissance très basse (640 °C), tableau 2.20. Trois rapports de flux métal/azote ont été utilisés. Pour le rapport de flux légèrement riche-Ga, la surface se recouvre au cours de la croissance de Ga (l'intensité RHEED décroît fortement). Cette accumulation de Ga sur le front de croissance est sans doute en grande partie liée au faible taux de désorption du Ga à 640 °C.

Le pic de PL le plus fin (130 meV) est obtenu pour la couche ^{N1350} réalisée à la stœchiométrie. Pour des couches à teneur en Al aux alentours de 70 %, les alliages les plus homogènes sont donc

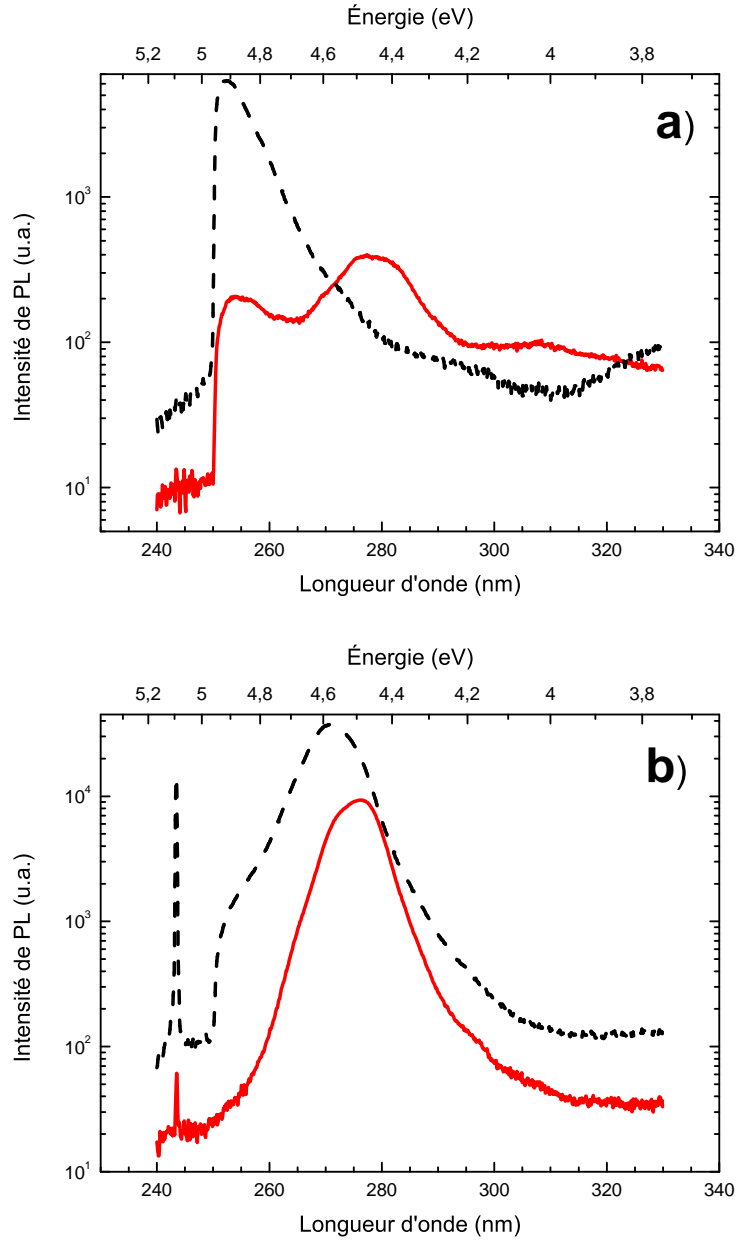


FIGURE 2.30 – PL à 40 K (traits pointillés noirs) et 300 K (traits continus rouges) pour les couches a) N1192 et b) N1193. Le temps d'acquisition et la puissance d'excitation (à $\lambda = 244$ nm) sont identiques pour tous les spectres.

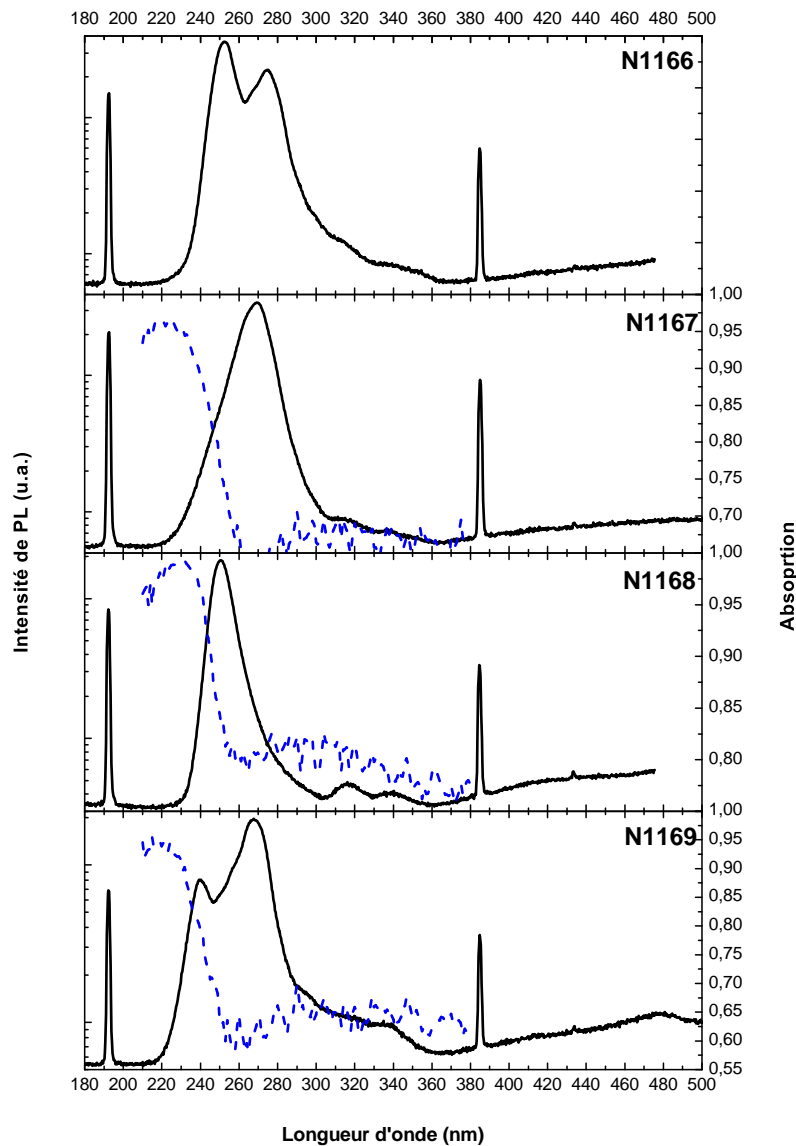


FIGURE 2.31 – PL à 5 K (traits continus noirs) et absorption optique à 300 K (traits pointillés bleus) pour les couches N1166-69. Le temps d'acquisition et la puissance d'excitation (à $\lambda = 193$ nm) sont identiques pour tous les spectres.

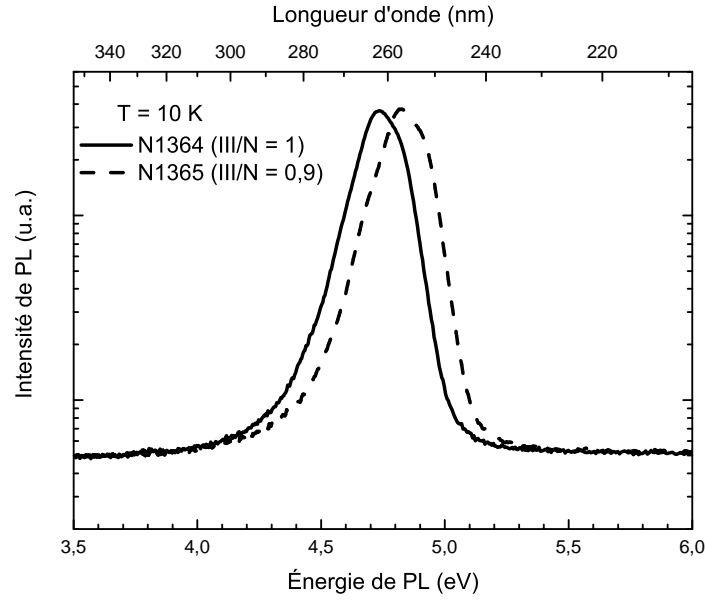


FIGURE 2.32 – PL à 10 K pour les couches N1364 et N1365 réalisées à $T_S = 680$ °C et $\frac{\phi_{III}}{\phi_N} = 0,9$ et 1, respectivement.

Réf.	N1349	N1350	N1351
épaisseurs (nm)	130	130	95
T_S (°C)	636	640	634
ϕ_{Al} (MC.s ⁻¹)	0,18	0,18	0,15
ϕ_{Ga} (MC.s ⁻¹)	0,08	0,07	0,06
$\frac{\phi_{Al} + \phi_{Ga}}{\phi_N}$	1,04	1	0,84
% (nominal)	72	72	71
E_{PL} (eV)	5,03	4,75	4,94
$FWHM_{PL}$	226	129	177

TABLE 2.20 – Conditions expérimentales pour les couches d'Al_{0,70}Ga_{0,30}N (N1349, N1350, N1351) et positions et FWHM des pics de PL à 5 K (présentée figure 2.33).

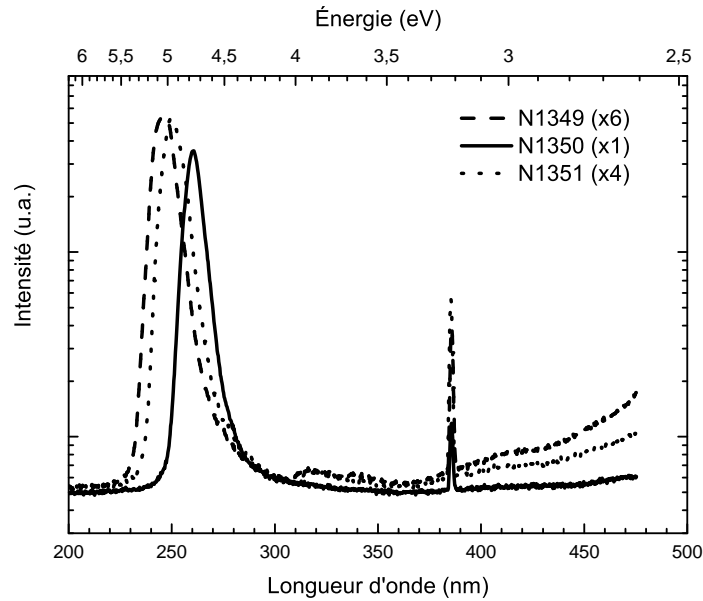


FIGURE 2.33 – PL à 5 K ($\lambda = 193$ nm, puissance constante) pour les couches N1349, N1350 et N1351 réalisées à $T_S = 640$ °et $\frac{\phi_{III}}{\phi_N} = 1,04, 1$ et $0,84$, respectivement.

sans doute obtenus pour des croissances très légèrement riches-Ga, à basse température. Par ailleurs, il semblerait que la température optimum soit proche de celle trouvée pour des couches à 50 % d'Al (*i. e.* 640 °C).

2.4.2 Analyse HRXRD et mesure de l'état de contrainte

Des balayages $2\theta - \omega$ ont été réalisés sur les raies 0002 de l'AlGa_N et de l'AlN (figure 2.34). Ils présentent un pic fin à $2\theta \approx 36,1^\circ$ relatif à l'AlN du substrat et de la couche tampon, ainsi qu'un pic large à $2\theta = 35,5-35,8^\circ$ caractéristique d'une couche d'AlGa_N contenant 70-80 % d'Al. Les pics de diffraction de l'AlGa_N comportent des profils divers, en particulier pour certaines couches une asymétrie du pic est observée (cas de la couche ^{N1166}). D'autres couches présentent des pics dédoublés, assignables à différentes compositions d'AlGa_N (cas de la couche ^{N1169}). L'asymétrie des pics de diffraction est signe d'une relaxation progressive des couches depuis les valeur de paramètre de maille du substrat d'AlN vers celle de la couche d'AlGa_N relaxée. Il est également possible que cette asymétrie dissimule la présence d'un second pic de diffraction, dont l'origine est non pas un alliage de même composition présentant un degré de relaxation différent mais un alliage de composition différente, ou encore une variation continue de la teneur en Al. Les couches ^{N1167} et ^{N1168} ont des pics de diffraction symétriques et possédant *a priori* une seule composante.

Des balayages ω («rocking curves») ont ensuite été réalisés sur ces réflexions. Les largeurs à mi-hauteur des pics AlGa_N pour l'ensemble des mesures sont présentées table 2.21. Les largeurs à mi-hauteur pour les rocking curves (et dans une moindre mesure pour les largeurs radiales des pics symétriques) sont plus faibles que pour des couches PA-MBE AlGa_N à 60 % d'Al (*cf.* table 2.13). (Monroy *et al.* ont en effet établi que les FWHM des pics étaient maximum pour une teneur en Al de 50 %.[MDBA⁺03]) Ceci est en particulier vrai pour la couche N1168 réalisée à basse T_S en condition riche-Ga, donc avec des conditions devant favoriser l'homogénéité de l'alliage. Cette dernière couche présente donc une faible désorientation (en «tilt») des grains (domaines colonnaires).

Les paramètres de mailles a et c des couches présentées tableau 2.18 ainsi que d'une couche additionnelle (N1166, $\frac{\phi_{Al} + \phi_{Ga}}{\phi_N} = 0,9$; $T_S = 680$ °C) ont été extraits de mesures de DRX haute résolution en utilisant la méthode de Bond étendue. Celle-ci permet d'extraire les paramètre de maille puis

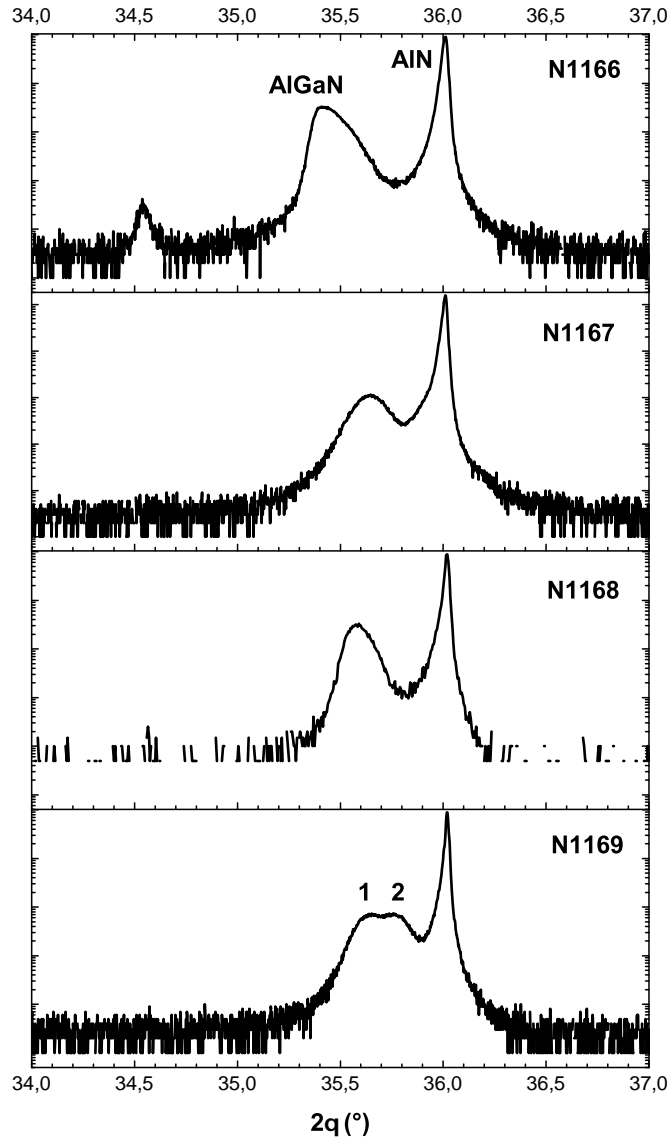


FIGURE 2.34 – Balayages $2\theta - \omega$ sur les réflexions 0002 de l'AlGaN et de l'AlN pour les couches N1166 à N1169.

Réf.	$\Delta(2\theta - \omega)$ (arcsec)	$\Delta(\omega)$ (arcsec)
N1166	540	256 à 377 (asymétrie)
N1167	598	392
N1168	440	378
N1169	pic 1 : 377 ($2\theta = 35,63^\circ$)	239
	pic 2 : 821 ($2\theta = 35,75^\circ$)	407
N1192	659	
$\text{Al}_{0,81}\text{Ga}_{0,19}\text{N}$ (PA-MBE, [MDBA ⁺ 03])	430	305

TABLE 2.21 – FWHM des pics de diffraction 0002 de l'AlGaN pour des scans $2\theta - \omega$ et ω .

Réf.	N1166	N1167	N1168	N1169
Teneurs en Al (%)				
RBS/C		86-87	79	84,5-88
HRXRD (Bond étendue)	68	73	75	78
$\frac{\Delta a}{a}$ (%)	-0,63	-0,096	-0,38	-0,22
$\frac{\Delta c}{c}$ (%)	+0,34	+0,060	+0,22	+0,14

TABLE 2.22 – Teneurs en Al mesurées par RBS/C et HRXRD ainsi qu'écart entre valeurs des paramètres de maille relaxés et mesurés (obtenus par la méthode de Bond étendue).

d'en déduire la composition d'un alliage nitrure contraint sur un substrat sous-jacent (pseudo-substrat AlN sur Al₂O₃).[HKO⁺02] On note que les teneurs en Al déduites par cette méthode diffèrent assez fortement de celles déterminées par RBS/C (*cf.* tableau 2.22). Cela s'explique par la présence de gradients de composition ou la présence de diverses phases AlGaIn à différentes teneurs en Al au sein d'une même couche. Pour toutes les couches, l'écart entre paramètre de maille mesuré et paramètre de maille relaxé est plus important selon a que selon c (figure 2.35). Les couches d'AlGaIn à forte teneur en Al sont donc globalement davantage contraintes sur l'AlN du substrat dans le plan (selon a) qu'hors du plan (selon c). La couche N1167 possède des paramètres de maille quasi aux valeurs relaxées. Cela ne peut pas s'expliquer par son épaisseur puisque celle-ci est intermédiaire entre celles mesurées pour les couches N1168 et N1169. Cet état de contrainte différent (relaxé) est donc fortement lié aux conditions de croissance utilisées pour cette couche (croissance à haute température en condition riche-N). Mizerov *et al.* ont ainsi rapporté que des couches d'AlGaIn à faible composition en Al (< 25 %) réalisées en condition riche-N étaient pratiquement complètement relaxées et ne présentaient pas de gradient de composition. Des résultats similaires ont été observés pour des couches à plus fortes compositions en Al, mais uniquement pour des croissances sur AlN rugueux (croissances PA-MBE ; $\frac{\phi_{III}}{\phi_N} = 0,5-0,75$; $T_S = 700$ °C).[MJY⁺10] Ces mêmes auteurs soulignent de plus l'existence d'une épaisseur critique lors de la croissance de couches d'AlGaIn PA-MBE lorsque les flux de métaux sont inférieurs ou égaux au flux d'azote : sous cette épaisseur (quelques centaines de nanomètre et augmentant avec la teneur en Al) la surface est lisse et il n'y pratiquement que de l'Al d'incorporé, au-delà la surface se rugosifie et il y a un gradient de composition, avec une teneur finale correspondant au ratio des flux $\frac{Al}{Al+Ga}$. Le flux de Ga réel est inférieur au flux de Ga nominal, seulement une partie du Ga étant effectivement incorporé. Il y a sans doute un effet de la contrainte sur l'incorporation du Ga, une couche fortement contrainte sur l'AlN facilitant sans doute la rupture des liaisons Ga-N.[MJY⁺10]

On peut également noter la corrélation existant entre présence de pic multiples ou d'épaulement en PL et pic doubles ou asymétriques en scan $2\theta - \omega$: c'est le cas des couches N1166, N1169, N1192 et N1193, toutes réalisées en conditions riche-N ($\frac{\phi_{III}}{\phi_N} = 0,9$) et/ou à haute température de croissance ($T_S = 750$ °C).

Il est probable que tous les pics de diffraction sur les raies symétrique présentant un profil asymétrique vers l'AlN soient en réalité des pics doubles. Pour s'en convaincre, on peut observer des pics de diffraction d'ordre supérieur : par exemple pour la couche N1192, le pic se dédouble clairement pour la réflexion 0006 (figure 2.36).

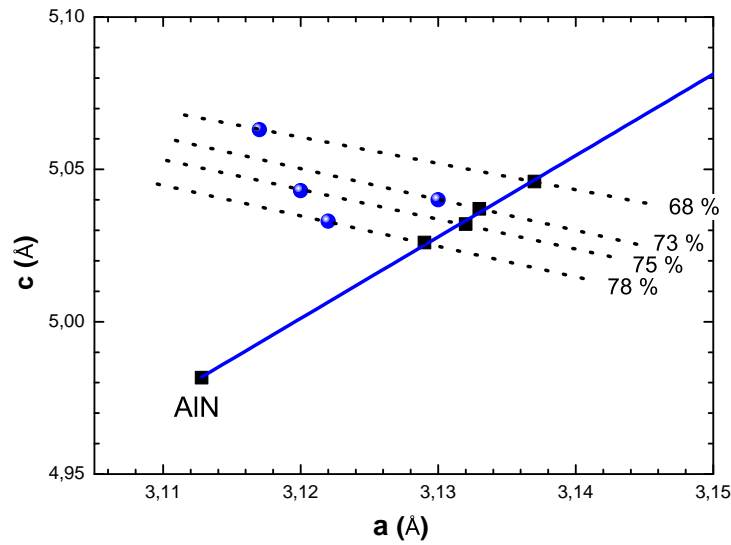


FIGURE 2.35 – Paramètres de maille et teneurs en Al (en %) pour les couches N1166-69 déterminés par la méthode de Bond étendue. La ligne pleine correspond à la variation attendue des paramètres de maille entre GaN et AlN.

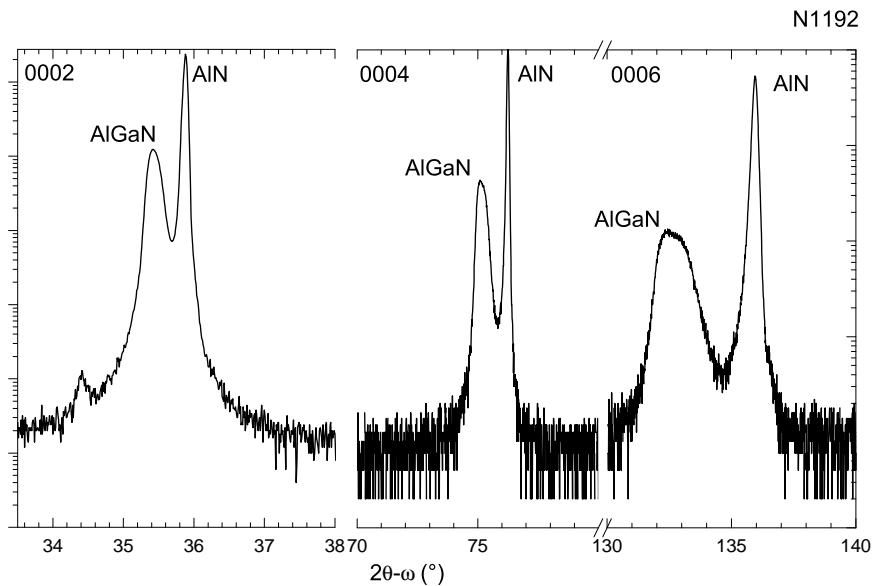


FIGURE 2.36 – Balayages $2\theta - \omega$ sur les raies 0002, 0004 et 0006 de l'AlGaN et de l'AlN (couche N1192). (Les échelles en intensité et en angle sont différentes.)

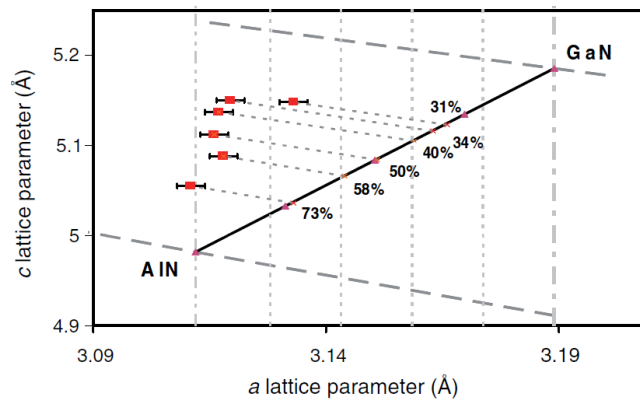


FIGURE 2.37 – Évolution des paramètres de maille dans le plan a et hors du plan c pour des couches d'AlGaIn (PA-MBE) à différentes compositions. La ligne pleine entre GaN et AlIn indique les valeurs de paramètre de maille pour une couche complètement relaxée. D'après [HAF⁺06]

2.5 État de contrainte de couches d'AlGaIn et possible influence sur la croissance

La frontière entre couches à faible et forte teneurs en Al ne semble pas être due à une variation brutale de la longueur de diffusion des atomes due à une variation du taux de couverture en Ga en surface.

Il est probable que l'état de contrainte de la couche d'AlGaIn ait par contre une grande influence sur les phénomènes thermiquement activés en surface (désorption, diffusion...). Je me limiterai par la suite au cas de la croissance de couches d'AlGaIn sur substrat AlIn sur saphir. Ces résultats devraient toutefois également s'appliquer dans le cas d'une croissance sur Si(111) avec une couche tampon d'AlIn.

Hori *et al.* ont constaté que, lors de la croissance de couches d'AlGaIn par PA-MBE ($T_S = 740$ °C, croissances légèrement riches-Ga), l'état de relaxation de ces dernières variait avec la composition en Al de la couche. Jusqu'à environ 30-35 % en Al les couches sont en partie relaxées alors que, pour des teneurs supérieures en Al, la couche est en compression sur le substrat d'AlIn (figure 2.37). [HAF⁺06][HABA⁺07][HOBAD07]

Plus précisément, on constate que le paramètre de maille c varie de façon plus ou moins linéaire avec la composition jusqu'à environ 35 % en Al. De son côté, le paramètre de maille a reste quant à lui constant au-delà de 40 % : les couches d'AlGaIn sont donc en compression dans le plan pour des teneurs en Al supérieures à 30-40 % et sont contraintes par l'AlIn (*cf.* figure 2.38).

Un autre effet intéressant à souligner -afin de pouvoir comparer les résultats de différentes croissances à taux d'Al similaires- est celui de l'épaisseur de la couche. Accroître l'épaisseur d'AlGaIn déposé permet de partiellement relaxer les contraintes. Toutefois, il faut déposer quasi 1 micron d'AlGaIn pour que l'effet soit significatif. [HABA⁺07]

Il est enfin à noter que ce comportement est radicalement différent du cas de couches d'AlGaIn épaisses déposées par CVD, qui sont elles complètement relaxées (tant dans le plan qu'hors du plan). Il est cependant possible, et même souhaitable, de faire croître des couches d'AlGaIn (avec de fortes compositions en Al, 60-70 %) pseudomorphiques sur substrat AlIn, même pour des épaisseurs de l'ordre du micron. L'intérêt étant de diminuer la densité de dislocations, néfastes à l'émission de lumière. [GGMS10][GSM⁺10]

Il est connu que lors du dépôt d'une couche en contrainte sur une autre de plus grand paramètre de maille (croissance en hétéroépitaxie), une instabilité morphologique de surface existe à cause de

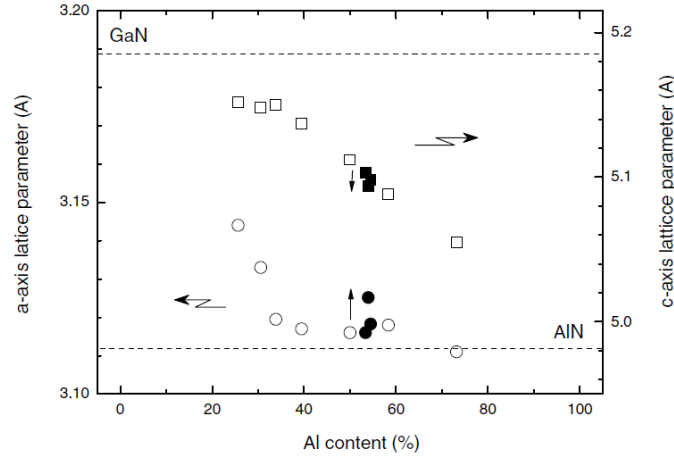


FIGURE 2.38 – Évolution des paramètres de maille dans le plan a (à gauche) et hors du plan c (à droite) pour des couches d'AlGaN à différentes compositions. Les flèches verticales indiquent une épaisseur croissante de la couche étudiée (cercles pleins). D'après [HABA⁺07].

la relaxation élastique des contraintes. En d'autres termes, une rugosité de surface apparaît, due à la contrainte (instabilité d'Asaro-Tiller-Grinfeld ; pour une revue se référer à [GN99]). Dans le cas d'un alliage, ce phénomène est également susceptible de se produire mais il faut également considérer l'interdépendance entre contrainte, composition non-uniforme de la surface et différences de mobilité entre les différents types d'atomes (Al et Ga dans le cas de la croissance d'AlGaN).

2.5.1 Possible influence de la contrainte sur la croissance

La MBE faisant intervenir de multiples processus thermiquement activés (avec des énergies d'activation suivant une loi d'Arrhénius), il est probable que l'état de contrainte ait une influence sur ceux-ci ainsi que sur la morphologie de la surface (rugosité).

Un bref aperçu d'un modèle développé par Hong-Yui Yu est donné ci-après : [Yu05]

Les énergies d'activation pour les phénomènes participant à la croissance d'un film sont susceptibles d'être modifiées par la présence de contraintes. En particulier, si le film est en compression, comme c'est le cas pour nos couches d'AlGaN, il est possible que l'aspect cinétique du dépôt, *i.e.* la diffusion des atomes en surface, induise de la rugosité.

On définit d'abord une mobilité de surface des espèces déposées M_S (équation 2.11) à partir de la diffusivité de surface D_S et de la température de croissance T .

$$M_S = \frac{\rho_S D_S}{k_B T} \quad (2.11)$$

avec ρ_S densité surfacique d'atomes en surface.

L'amplitude B (réduite) de la perturbation (instabilité) décrivant l'évolution de la rugosité est alors décrite par deux longueurs caractéristiques l_1 et l_2 (équations 2.12 et 2.13) :

$$l_1 = \frac{\gamma_S E}{2(1 - \nu^2) \sigma_0^2} \quad (2.12)$$

$$l_2 = \sqrt{\frac{M_S \Omega k_B T}{R_0}}$$

où R_0 est la vitesse de dépôt et Ω le volume atomique ; γ_s , E , ν et σ_0 étant respectivement l'énergie de surface, le module de Young, le ratio de Poisson et la contrainte.

$$B \propto \frac{(1 - \varpi)\varpi}{\exp \frac{F_0\Omega}{k_B T} - 1} \left(\frac{l_1^2}{l_2^2} \right) + \varpi^3(1 - \varpi) \quad (2.13)$$

F_0 est l'énergie libre associée au dépôt d'un atome sur la surface 2D (sans rugosité) et $\varpi = \omega l_1$ est le nombre d'onde de l'ondulation sinusoidale de la surface, de longueur d'onde ω .

Remarques

Il est intéressant en particulier de souligner que l_2 décrit la compétition entre diffusion et dépôt. Dans le cas d'une croissance loin de l'équilibre (telle la MBE), la température est peu élevée et le premier terme en $\frac{1}{\exp \frac{F_0\Omega}{k_B T} - 1} \left(\frac{l_1^2}{l_2^2} \right)$ de l'équation 2.13 va tendre vers 0. De plus, on a $\frac{l_1^2}{l_2^2} \propto \frac{1}{\epsilon_0^4}$, ϵ_0 étant la déformation appliquée. Il y donc bien une relation entre développement d'une instabilité et déformation appliquée à la couche.

Une remarque intéressante est faite dans l'article de Yu : lors du dépôt par PA-MBE de couches d'AlGaIn à haute température (750-800 °C), il a été observé que l'incorporation du Ga varie en $\exp \frac{1}{k_B T}$. [IM02] Il est donc très probable que l'état de contrainte ait une influence sur l'incorporation du Ga dans une couche d'AlGaIn. De plus, il a été établi que la diffusion de surface varie avec la contrainte. En effet, il a été calculé que la barrière à la diffusion pour un atome donné (Al, Ga ou N) est sensible à l'état de contrainte de la surface sous-jacente. En particulier, pour des surfaces de GaN (ou d'AlN) se terminant par des atomes de Ga (ou d'Al), les barrières à la diffusion diminuent lorsque la contrainte passe de compression à tension. Dans le cas d'une surface d'AlGaIn, cela voudrait dire qu'entre une surface d'AlGaIn relaxé et une surface d'AlGaIn en compression sur l'AlN, il y a une variation significative de la diffusion des adatoms durant la croissance. Ces derniers diffuseraient alors moins bien lorsque la surface serait en compression, ce qui pourrait expliquer pourquoi la surface se rugosifie à partir de 35 % d'Al, malgré la présence d'un excès de Ga sur la surface. A contrario, pour des conditions de croissance riche-N, la barrière à la diffusion varie peu pour le Ga ou l'Al, pour des valeurs de contrainte limitées (jusqu'à environ 2%). [JGT⁺08] Ainsi, la décomposition de l'alliage est fortement influencée par la différence de longueurs de diffusion. L'existence d'une instabilité de la surface due à la contrainte est par exemple bien connue dans le cas de l'alliage SiGe. Il est en outre intéressant de constater que celle-ci est également due à la forte différence de longueurs de diffusion entre les deux espèces de l'alliage. Une telle différence est également attendue dans le cas du Ga et de l'Al, dans les cas de croissances d'Al_xGa_{1-x}As et, par extension, d'Al_xGa_{1-x}N. Cette différence de mobilité, pour des atomes de taille comparable, est à l'origine d'une forte décomposition de l'alliage durant la croissance. [VT98]

Cette relation, bien que non confirmée expérimentalement, entre état de contrainte et incorporation/désorption/diffusion du Ga lors de la croissance de couches d'AlGaIn permet donc d'avoir un début d'interprétation quant aux observations expérimentales. Elle pourrait en effet expliquer pourquoi il existe une limite à 35 % en Al pour une mécanique de croissance similaire entre GaN et AlGaIn par PA-MBE.

2.6 Caractérisations optiques de couches d'AlGaIn comprenant entre 50 et 80 % d'Al

Toutes considérations sur les conditions de croissance mises à part, nous avons regroupé les données de PL et d'absorption pour les couches d'AlGaIn à fortes teneurs en Al. Nous avons noté l'existence de deux tendances :

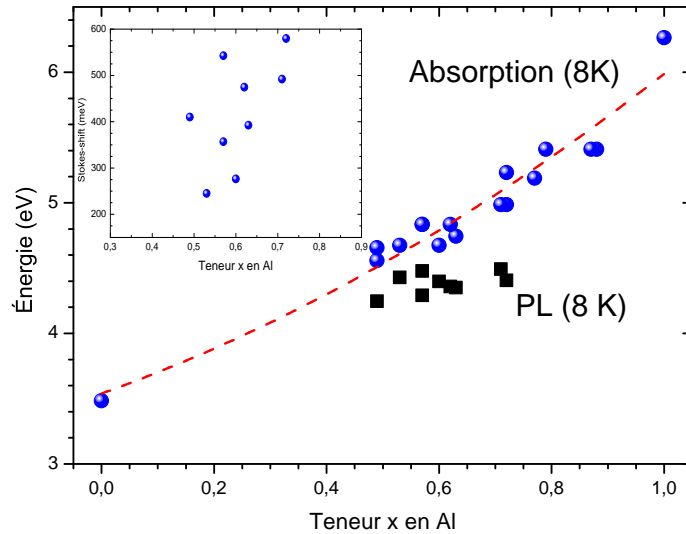


FIGURE 2.39 – Énergie de bande interdite de couche d'AlGa_N PA-MBE en fonction de la composition en Al (mesures d'absorption). Sont également présentées les mesures de PL ($\lambda_{exc} = 193$ nm) correspondantes et, en insert, la différence entre énergie de bande interdite et énergie de PL (*Stokes-like shift*).

1. l'augmentation du Stokes-shift avec la teneur en Al (*cf.* insert de la figure 2.39, déjà présentée chapitre 1),
2. un maximum pour le Stokes-shift atteint pour des teneurs en Al autour de 70 % (*cf.* figure 2.40).

Néanmoins, il n'y a pas de relation marquée entre largeur à mi-hauteur des pics de PL et Stokes-shift, bien que l'on s'attendrait à ce que l'un augmente avec l'autre. Cela peut s'expliquer par les différentes conditions de croissance utilisées ainsi que par la faible plage de compositions étudiée (de 49 % à 77 %). On peut toutefois noter que les pics de PL les plus larges sont plutôt obtenus pour des teneurs en Al dans la plage de teneur en Al 71-77 %.

2.7 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons donc étudié l'influence du rapport de flux $\frac{\phi_{Al} + \phi_{Ga}}{\phi_N}$ et de la température de croissance sur la morphologie de surface et les propriétés optiques et structurales de couches d'AlGa_N réalisées par PA-MBE. Il a en particulier été constaté qu'il ne suffisait pas de s'inspirer des conditions de croissance «standards» pour le GaN et l'AlN (croissances en excès de métal et température de substrat intermédiaire entre celles des deux binaires).

Nous avons ainsi identifié comme favorable à la croissance de couches homogènes (désordonnées) d'Al_{0,50}Ga_{0,50}N, l'utilisation d'un rapport de flux très légèrement riche-Ga et une température de croissance particulièrement basse, de l'ordre de 660-680 °C. Cette température est inférieure à celle utilisée pour le GaN, rompant avec l'idée qu'une croissance homogène d'AlGa_N 2D correspond à un intermédiaire entre celles du GaN et de l'AlN.[FJSG⁺11]

Les alliages de nitrures d'éléments III (In, Al, Ga)N montrent des propriétés d'émission de lumière fortement influencées par la présence d'inhomogénéités de composition. Celles-ci sont bien connues dans le cas d'alliages contenant de l'In, avec en particulier l'existence de *clusters* riche en In présentant de la localisation des porteurs de charges. Bien que moins marqué

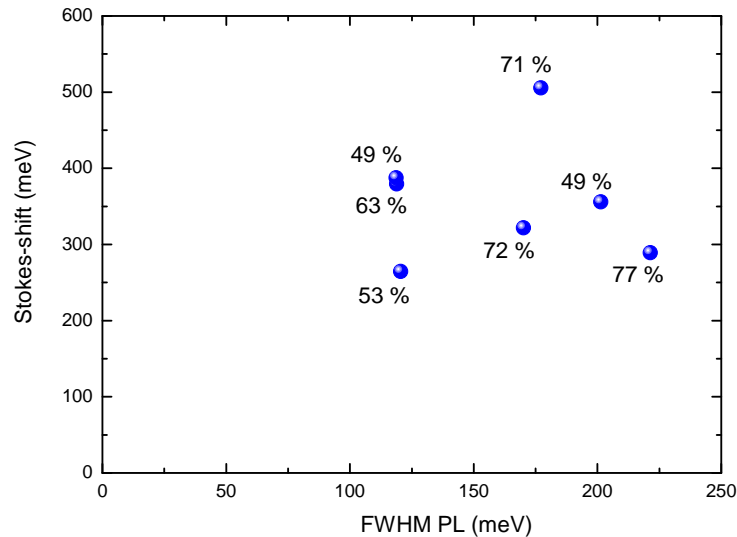


FIGURE 2.40 – Stokes-like shift en fonction de la largeur à mi-hauteur des pic de PL ($\lambda_{exc} = 193$ nm) à 8 K. Les valeurs indiquées en regard de chaque point correspondent aux teneurs en Al mesurées par RBS/C.

dans le cadre d'alliages sans In, l'existence de telles fluctuations de composition est également avérée pour des alliages d'AlGaIn. Pour ces deux ternaires (InGaIn et AlGaIn), ces fluctuations de composition entraînent une non-homogénéité de la répartition des atomes dans le cristal. Ces fluctuations ont lieu à très petite échelle, de l'ordre du rayon de Bohr de l'exciton, *i.e.* quelques nanomètres. En utilisant des conditions de croissance optimisées et originales, nous avons produit des couches d'AlGaIn uniformes. Une signature claire de cette homogénéité est l'observation de pics de luminescence fins (entre 100 et 200 meV) se rapprochant des largeurs attendues pour des couches parfaitement homogènes. La largeur des pics étant directement lié aux Stokes-shift de la luminescence, nous avons également observé une réduction de ceux-ci.

Enfin, il a été constaté que l'incorporation du Ga et donc la morphologie de surface de l'AlGaIn est influencée par l'état de contrainte de la couche. Des conditions riche-Ga favorisent ainsi la croissance de couches lisses, partiellement contraintes sur l'AlN, mais présentant des gradients de composition à cause de l'incorporation préférentielle de l'Al. En conditions riche-N, la couche se relaxe rapidement et l'incorporation du Ga est facilitée, mais elle présente une morphologie de surface rugueuse. Enfin, la croissance riche-N favorise la création de lacunes qui sont défavorables aux propriétés optiques (présence de bandes de défaut par exemple).

Chapitre 3

Recuits haute température de couches d'AlGaN

3.1	Étude bibliographique des conditions de recuits	116
3.1.1	Choix de l'atmosphère de recuit	116
3.1.2	Choix de la température de recuit	116
3.1.3	Protection de la surface	116
3.2	Recuit de couche d'AlGaN	116
3.3	Analyse par diffraction de rayons X de couches minces recuites	117
3.4	État de contrainte avant et après recuit haute température	118
3.4.1	Analyse de l'état de contrainte par Spectroscopie Raman	118
3.4.2	Contrainte pour deux stoechiométries différentes et sans recuit <i>ex situ</i>	124
3.5	Influence du recuit sur les propriétés optiques	127
3.5.1	Analyse de la luminescence d'une couche d'AlGaN sans recuit	128
3.5.2	Influence du recuit sur la localisation de l'exciton	129
3.5.3	Cartographie de PL avant et après recuit	131
3.6	Conclusion	150

LE RECUIT de couches d'AlGaN est couramment utilisé après la croissance de telles couches par MOCVD pour la réalisation de dispositifs. Il permet en effet d'activer le dopage p dans ces couches, en luttant contre la passivation des accepteurs Mg par l'hydrogène. En MBE, un tel recuit n'est pas nécessaire, grâce à la faible pression partielle d'hydrogène au sein de l'enceinte de croissance.[PP10] Le recuit haute température de couches $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ est également utilisé après implantation de dopants ions terres rares (Tm^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} et Pr^{3+} , etc.) et permet leur activation.[LAR⁺08][PMF⁺09] Enfin, le recuit est également utilisé pour réaliser des contacts électriques ohmiques sur des couches d'AlGaN. Dans ce cas, il s'agit de recuire à des températures modérées (moins de 900 °C) les empilements servant pour les contacts. Pour des couches à fortes teneurs en Al, l'empilement standard est constitué d'une multicouche V/Al/V/Au (en allant du matériau vers la surface). Le recuit sous N_2 induit un mélange de ces différentes couches et en particulier la formation de composés V_xN_y , V-Al-N ou encore Al-Au. La formation de VN est particulièrement intéressante car il possède un faible travail de sortie et permet donc de réaliser des contacts ohmiques. Concernant les propriétés d'émission de lumière, nous nous y sommes intéressé comme une possibilité d'influer sur l'homogénéité de l'alliage d'AlGaN à plus ou moins grande distance. Il serait ainsi possible d'ajuster les propriétés de confinement intrinsèque et donc l'efficacité radiative dans nos couches. Une étude bibliographique a permis de déterminer les conditions idéales de recuits permettant d'éviter la dégradation des couches.

3.1 Étude bibliographique des conditions de recuits

La littérature pour des recuits de ternaires AlGa_N est peu abondante, se concentrant en particulier sur l'effet de recuits sur des couches (Al, Ga)_N dopées. Toutefois, deux paramètres clés se dégagent concernant la qualité des couches non-dopées après recuits : l'atmosphère et la température.

3.1.1 Choix de l'atmosphère de recuit

Deux choix s'offrent : soit faire les recuits sous air (ou oxygène), soit sous azote. Dans le premier cas, il faut alors s'attendre à une éventuelle incorporation d'oxygène (O) dans la couche. C'est en effet ce qui est observé par Rajasingam *et al.*, avec une très forte incorporation de l'O, puisque ce dernier peut même complètement remplacer l'N sur une profondeur de plusieurs centaines de nanomètres.[RSK⁺03] Le choix de l'atmosphère est donc prépondérant pour la qualité de la couche : tous nos recuits ont donc été effectués sous atmosphère d'azote afin d'éviter l'incorporation d'oxygène en surface de l'échantillon.

3.1.2 Choix de la température de recuit

Le choix de la température de recuit est naturellement dicté par la nécessité d'avoir un effet sur la couche sans toutefois la détériorer. On s'attend à ce que l'AlN soit bien plus résistant que le GaN vis-à-vis de la température. C'est en effet ce qui est observé et la tendance est similaire pour les couches d'AlGa_N, suivant leur teneur en Al. Pour des recuits sous atmosphère d'azote, la température maximale de recuit est de l'ordre de 1150-1200 °C. De plus, il ne semble pas y avoir d'effet du recuit sur l'AlGa_N pour des températures inférieures à 800-1000 °C.[RSK⁺03] Pour des températures supérieures à 1100 °C, il a été observé une séparation de phase pour une couche d'Al_{0,72}Ga_{0,28}N (croissance MOCVD sur AlN/Al₂O₃).[KDF⁺99]

3.1.3 Protection de la surface

Afin de protéger la surface et éviter une éventuelle contamination, un substrat d'AlN sur saphir a également été apposé face AlN sur la surface d'AlGa_N. La couche d'AlN permet d'empêcher la dissocation de la surface par diffusion de l'N de la couche vers l'extérieur.[LAM⁺07][LAR⁺08] Pour des recuits à très haute température, il est également envisageable de protéger la surface par une couche d'AlN épitaxiée, épaisse de 10 à 20 nanomètres. Il a ainsi été montré qu'il était possible de recuire jusqu'à 1300 °C des couches de GaN encapsulées dans de l'AlN, ce dernier résistant à des températures aussi hautes que 1500 °C.[PZSR99][LWA⁺04]

3.2 Recuit de couche d'AlGa_N

Les couches d'AlGa_N ont été réalisées à différents rapports de flux $\frac{\text{métal}}{\text{azote}}$ et ont des compositions nominales en Al variant entre 50 % et 70 % (échantillons ^{N1229}, ^{N1233}, ^{N1234} et ^{N1237}). Un descriptif des conditions de croissances utilisées est donné dans le tableau 3.1. Ce tableau donne également les compositions en Al attendues à partir du rapport des flux $\frac{Al}{N}$ (en condition riche-Ga) ou $\frac{Al}{Al+Ga}$ (en condition riche-N). La composition absolue des couches a été mesurée par RBS. On peut noter que pour les couches ^{N1229} et ^{N1233} la composition mesurée est inférieure d'environ 5 % à la composition nominale. Cela s'explique par l'incertitude sur les flux de métaux (en particulier celui de Ga, d'autant que la composition nominale a été calculée en faisant l'hypothèse d'un taux d'incorporation du Ga de 100 %) ainsi que sur celui de la source d'N. Pour la couche ^{N1234}, la composition mesurée est supérieure de 5 % à la valeur nominale. Dans ce dernier cas, il faut chercher l'origine de l'erreur du côté de

Réf	N1229	N1233	N1234	N1237
T_s (°C)	680	680	780	700
Teneur nominale en Al (%)	60	70	45	50
Rapports de flux				
Al + Ga /N	1,2	0,9	0,9	1
Al/Ga	1	>1	1	1
Teneur mesurée en Al (RBS, %)	54	65	49	50
Températures cellules (°C)				
Ga	860	830	850	855
Al	1130	1135	1120	1125

TABLE 3.1 – Conditions de croissance et compositions nominales des couche d'AlGaIn recuites. Les couches font environ 450 nm d'épaisseur (2 heures de croissance) et sont déposées sur une couche tampon d'AlN d'environ 50 nm.

la température de croissance. En effet, à 780 °C la désorption du Ga devient forte. La couche ayant été réalisée en condition riche-N, le ratio des flux Al/Al+Ga est alors sous-estimé, le flux réel de Ga sur la surface étant inférieur à la valeur mesurée par oscillations RHEED. On peut noter que pour la couche ^{N1237}, les teneurs nominale et mesurée sont identiques, illustrant le fait qu'à température de croissance faible (700 °C) et ratio métal/N de 1, il est aisé de contrôler finement la composition des couches d'AlGaIn.

Ces couches ont ensuite été recuites durant 30 minutes au laboratoire LMGP (Grenoble). Tous les recuits ont été réalisés sous atmosphère d'azote à une température relativement basse (950 °C) due à une limitation en puissance de chauffe du four de recuit.

3.3 Analyse par diffraction de rayons X de couches minces recuites

Dans un premier temps, l'effet du recuit a été analysé par DRX au laboratoire LMGP (Grenoble) sur la série de couches minces d'AlGaIn décrites dans le tableau 3.1. Des balayages en $2\theta - \omega$ pour des raies symétriques 0004 de l'AlN et de l'AlGaIn ont été réalisés par DRX. Comme vu précédemment, cette famille de plan apporte peu d'information sur l'état de contrainte des couches. En revanche, la position du pic permet d'avoir une bonne idée des variations éventuelles de composition avant et après recuit. Nous avons choisi d'analyser la raie 0004, bien que moins intense que la raie 0002, afin d'être plus sensible à de faibles variations de composition et de permettre de déconvoluer au maximum les pics attribués à l'AlGaIn.

La figure 3.1 présente les balayages réalisés avant et après recuit pour les couches d'AlGaIn décrites en table 3.1. Le pic à environ $2\theta = 76,4^\circ$ correspond au pic AlN 0004 relaxé. (La position du pic avant et après recuit n'a pas été corrigée malgré les faibles décalages d'alignement). Une remarque immédiate est que le recuit ne semble pas avoir les mêmes effets pour les différentes couches. L'échantillon ^{N1229} présente un spectre quasi identique avant et après recuit, avec un double pic d'AlGaIn à $2\theta = 74,2^\circ$ et $2\theta = 74,45^\circ$. L'échantillon ^{N1233} présente un décalage du pic AlGaIn vers l'AlN après recuit ainsi que la disparition d'un pic peu intense à $2\theta = 75,5^\circ$. Le pic d'AlGaIn est symétrique avant et après recuit. Pour la couche ^{N1234}, le pic d'AlGaIn ($2\theta = 75,5^\circ$) est asymétrique et ne présente aucun décalage après recuit. Les couches ^{N1233} et ^{N1234}, réalisées en conditions riche-N, présentent deux profils distincts de pics de diffraction. La couche ^{N1234} a une température de croissance basse : le profil symétrique du pic est une indication d'une couche homogène en composition. En revanche, la croissance à haute température en condition riche-N (^{N1234}) semble produire un gradient de compo-

Réf	N1229	N1233	N1234	N1237
Teneur nominale en Al (%)	60	70	45	50
Teneur mesurée en Al (RBS, %)	54	65	49	50
2θ «attendu» (°)	74,76	75,15	74,58	74,62
2θ mesuré en DRX (°)	74,2-74,45	74,67	74,0	74-74,4
Teneur en Al calculée à partir du 2θ mesuré (%)	38-45	52	32	32-44

TABLE 3.2 – Compositions nominales et mesurées par RBS/C des couche d’AlGa_N recuites, ainsi que positions des pics 0004 mesurées par DRX.

sition selon l’axe \vec{c} . Étonnamment, un pic peu intense apparaît après recuit ($2\theta = 75,6^\circ$), en complète opposition avec le cas précédent. Enfin, la couche^{N1237} présente un spectre riche avant et après recuit, avec un pic principal d’AlGa_N composé de nombreux épaulements (*a minima* 4). Le recuit semble faire varier leurs intensités respectives ainsi que leurs positions. Cette couche montre également un pic de faible intensité, apparaissant après recuit, à $2\theta = 75,4^\circ$.

On remarque également que les positions des pics principaux sont assez éloignées de la position attendue pour une couche relaxée à la composition mesurée en Al (tableau 3.2). Ce décalage peut s’expliquer par une contrainte de la couche par le substrat d’AlN puisque le décalage a lieu vers de plus faibles angles 2θ , *i.e.* de plus grandes valeurs de paramètres de maille c . Dans le cas d’une contrainte biaxiale, la couche est donc en compression dans le plan (paramètre de maille a) sur l’AlN. La figure 3.2 présente l’évolution du paramètre de maille c déduite de la détermination de la composition par RBS et DRX. Pour le RBS, la valeur de c calculée correspond à une couche complètement relaxée. On note que le paramètre de maille $c_{\text{mesuré en DRX}}$ est systématiquement plus grand que la valeur relaxée. Les couches d’AlGa_N sont donc systématiquement contraintes (en extension hors du plan et sans doute en compression dans le plan).

Les épaulements observés pour les pics 0004 (en particulier sur la couche^{N1237}) sont dus à la présence de plusieurs phases à différentes compositions en Al dans la couche. De tels épaulements ont également été observés pour des couches d’Al_{0,25}Ga_{0,75}N réalisées en MOCVD avec couche tampon d’AlN sur Al₂O₃. [SHW⁺05] Il est probable que dans notre cas, comme en MOCVD, la séparation de phase soit principalement latérale. [SHW⁺05][WZJ⁺07] Cette séparation de phase latérale serait à relier à la croissance colonnaire typique des nitrures d’élément III. De plus, l’inhomogénéité serait exacerbée dans le cas de l’AlGa_N car comportant deux espèces (Al et Ga) aux longueurs de diffusion extrêmement différentes. Pour tenter de s’en assurer, une étude en cartographie de PL a été menée. Cette dernière est présentée dans la suite de ce chapitre.

3.4 État de contrainte avant et après recuit haute température

Dans le cas du binaire GaN, le recuit, jusqu’à des températures d’environ 1100°C, n’apporte pas *a priori* de changements sur l’état de contrainte et l’énergie de PL des couches (analyse par spectroscopie Raman, croissance MBE sur Al₂O₃). [HKB⁺99] Rajasingam *et al.* relèvent que le recuit haute température sous N ne semble pas avoir d’influence sur l’état de contrainte d’une couche d’Al_{0,31}Ga_{0,69}N (spectroscopie Raman ; croissance PA-MBE sur GaN/Al₂O₃). [RSK⁺03]

3.4.1 Analyse de l’état de contrainte par Spectroscopie Raman

Généralités sur l’usage de la spectroscopie Raman pour les matériaux III-nitrures

La spectroscopie Raman est une technique classique pour quantifier l’état de contrainte de semi-conducteurs. Seuls trois modes de phonons sont actifs pour une structure wurtzite : A_1 , E_1 et E_2 . En

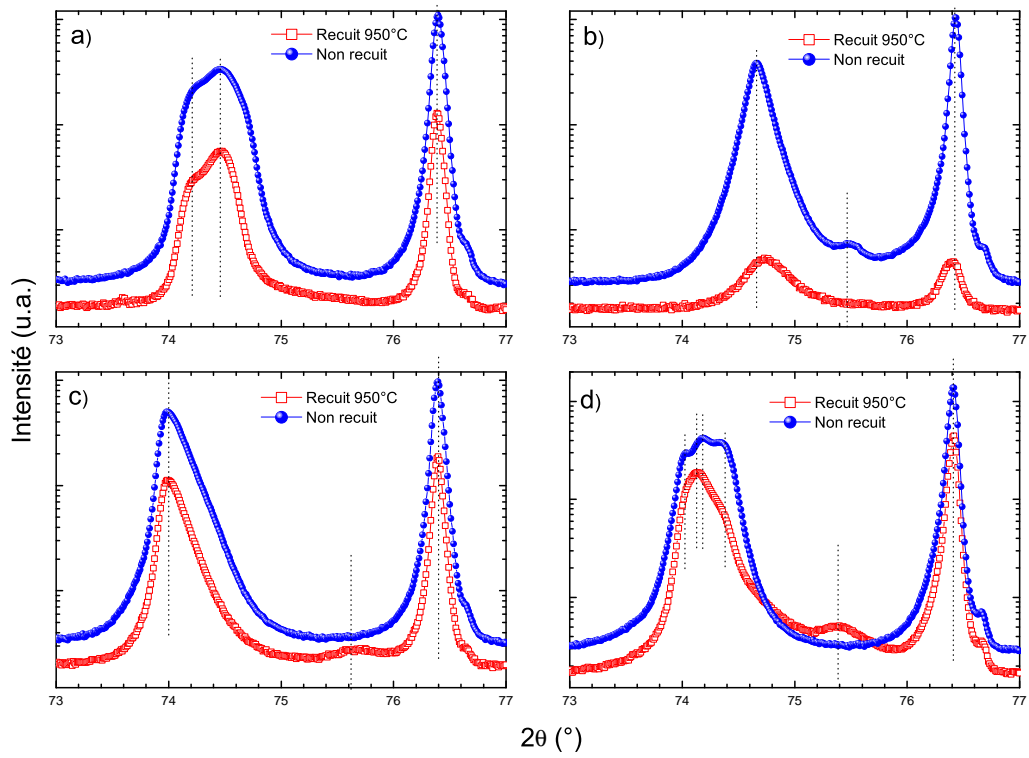


FIGURE 3.1 – Balayages 2θ - ω sur la raie 0004 de l'AlGaN et de l'AlN, avant et après recuit sous azote à 950 °C. a) échantillon N^{1229} , b) N^{1233} , c) N^{1234} , d) N^{1237} .

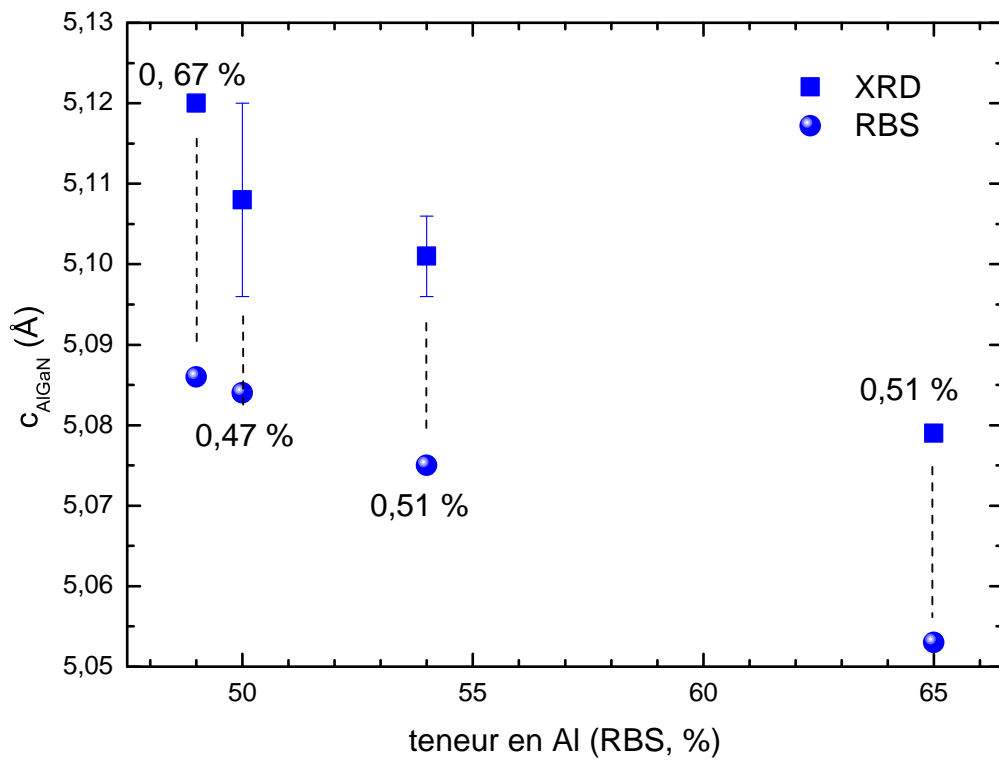


FIGURE 3.2 – Valeurs du paramètre de maille c pour les différentes compositions mesurée en RBS des couches N_{1229} , N_{1233} , N_{1234} et N_{1237} . Les carrés correspondent aux valeurs calculées à partir de la réflexion symétrique 0004 en DRX et les cercles à celles calculées à partir de la composition RBS (valeurs relaxées). Les valeurs en pourcents indiquées correspondent à la relaxation $\frac{c_{\text{DRX}} - c_{\text{RBS}}}{c_{\text{RBS}}}$. Les valeurs de c mesurées sont en accord avec celles présentées en 2.4.2 et 2.5 (couches de compositions similaires réalisées en PA-MBE).

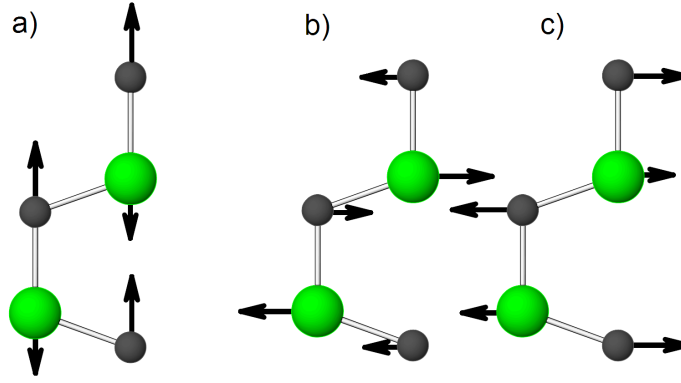


FIGURE 3.3 – Représentation schématique des modes de phonons pour des matériaux III-N wurtzite plan c. a) A_1 , b) $E_2(l)$, et c) $E_2(h)$. D'après [CCG⁺11].

Mode de phonons	AlN	GaN
$A_1(LO)$	890,0	734,0
$E_2(h)$	657,4	567,6

TABLE 3.3 – Modes de phonons à 300 K (en cm^{-1}) pour le GaN et l'AlN, d'après [CCG⁺11].

outre, dans le cas d'une structure plan c et pour une excitation selon l'axe z (perpendiculaire au plan c), on observe alors seulement les modes $A_1(LO)$, «longitudinal optic» et E_2 . Le mode E_2 est séparé en deux modes à haute et basse fréquence $E_2(h)$ et $E_2(l)$. Le phonon $A_1(LO)$ vibre selon z alors que le phonon E_2 vibre dans le plan c (figure 3.3). Le mode $A_1(LO)$ correspond à un déplacement en opposition de phase (phonons optiques) des atomes métalliques (Ga et Al) et d'N. Les modes E_2 correspondent à des vibrations, en opposition de phase, des atomes d'N (mode $E_2(h)$) ou métalliques (mode $E_2(l)$). [Har02] Dans le cas des matériaux nitrures en phase wurtzite plan c, le phonon $E_2(h)$ non-polaire est généralement utilisé pour l'analyse de la contrainte.

Les valeurs des modes de phonon actifs pour des nanostructures plan c en configuration de rétrodiffusion (éclairage selon la normale à la surface et collecte des photons en rétrodiffusion) sont données table 3.3.

Application au cas de l'AlGaN à forte concentration en Al Pour des alliages ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ avec $50\% < x < 70\%$, le phonon $E_2(h)$ présente un mode dominant de type GaN aux alentours de $590\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. La position de ce mode varie linéairement avec la composition. *A priori* le décalage en fréquence avec la composition est moins rapide pour ce mode de phonon que pour le mode A_1 . [CAA⁺97] En revanche, ce mode est particulièrement sensible aux variations de contrainte dans le plan, que ce soit pour un matériau binaire ou un alliage tel que l'AlGaN. [SKN04] La figure 3.4 présente l'évolution des différents modes de phonons pour de l'AlGaN en structure wurtzite, en fonction de la composition.

La relation entre décalage du pic $E_2(h)$ (en cm^{-1}) et déformation est donnée par l'équation 3.1, avec α et β potentiels de déformation pour le phonon. [SKN04]

$$\Delta\omega = 2\alpha\varepsilon_{xx} + \beta\varepsilon_{zz} \quad (3.1)$$

Dans le cas d'une contrainte bi-axiale dans le plan, la composante σ_z de la contrainte selon z est alors nulle et on a (cf. 1.2.1) :

$$\Delta\omega_{\text{biaxiale}} = 2\alpha\varepsilon_{xx} - \beta\frac{2c_{11}}{c_{33}}\varepsilon_{xx} = 2\left(\alpha - \beta\frac{c_{11}}{c_{33}}\right)\varepsilon_{xx} \quad (3.2)$$

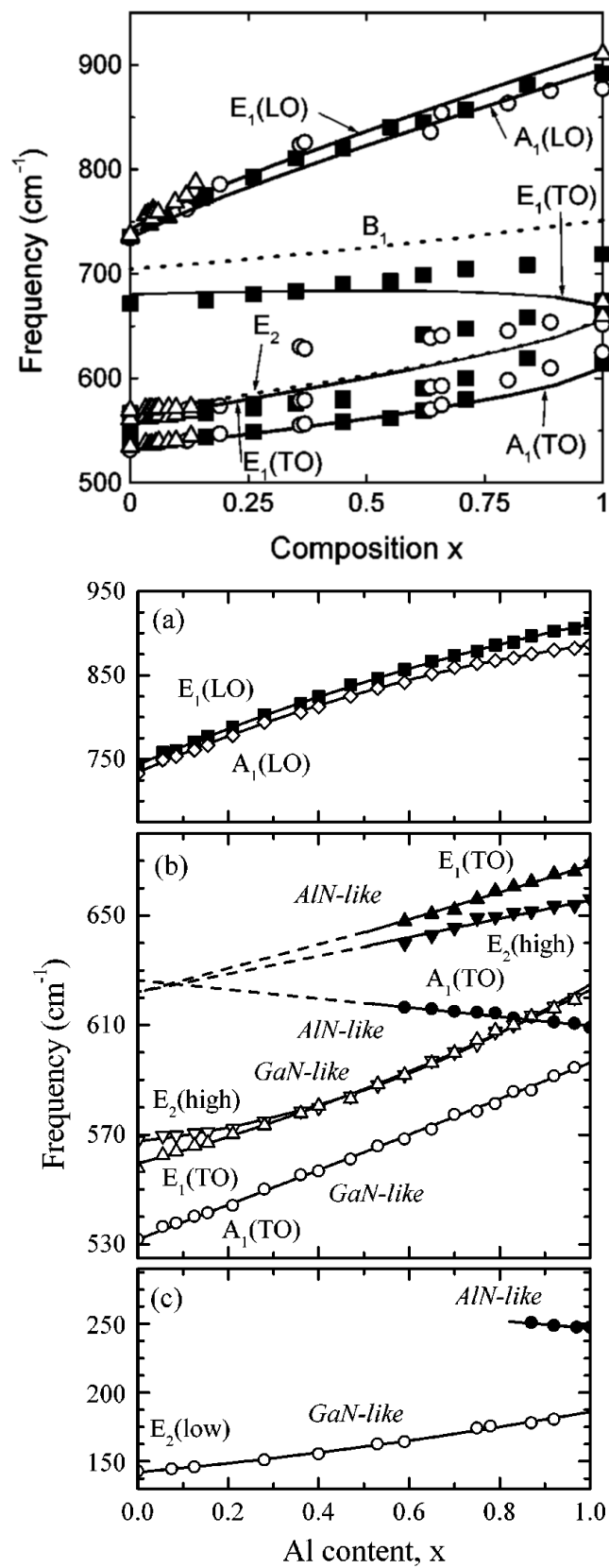


FIGURE 3.4 – Évolution de la fréquence des modes de phonons en fonction de la composition en Al d'un alliage d' AlGaN , pour une structure wurzite. En haut, calculs en traits pleins et mesures expérimentales en symboles d'après [GSB00] et en bas mesures expérimentales d'après [DGS⁺02].

Mode de phonons	α		β	
	AlN	GaN	AlN	GaN
$A_1(\text{LO})$	-743	-663 (théor.) ; -685 (exp.)	-735	-877 (théor.) ; -997 (exp.)
$E_2(\text{h})$	-877	-740(théor.) ; -818 (exp.)	-911	-727 (théor.) ; -797 (exp.)

TABLE 3.4 – Potentiels de déformation pour les modes de phonons $E_2(\text{h})$ et $A_1(\text{LO})$ (en cm^{-1}) pour le GaN et l'AlN, d'après [WB00].

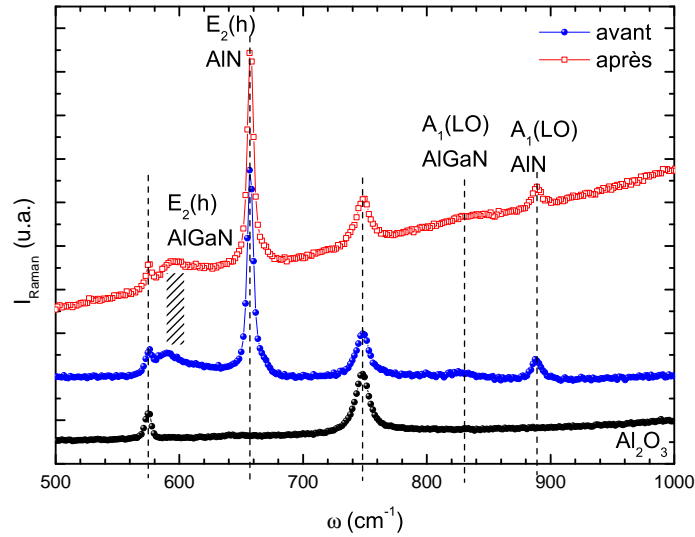


FIGURE 3.5 – Spectres Raman (rétrodiffusion) pour la couche d'AlGaN^{N1237} avant et après recuit sous azote. Le spectre correspondant au saphir est également montré.

Le tableau 3.4 donne les valeurs des potentiel de déformation pour le GaN et l'AlN, en cm^{-1} , pour les phonons $E_2(\text{h})$ et $A_1(\text{LO})$.

Influence du recuit sur la contrainte

Des spectres Raman ont été acquis avant et après recuit afin de déterminer l'effet de celui-ci sur l'état de contrainte des couches d'AlGaN. Un recuit a ainsi été réalisé sur une couche d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ sur substrat AlN/saphir avec un rapport de flux et une température de croissance optimisés (III/N = 1 et $T_S = 700^\circ\text{C}$; échantillon^{N1237}).

La figure 3.5 montre les deux spectres Raman en configuration de rétrodiffusion $z(xy)\bar{z}$ avec une excitation à $\lambda = 514\text{ nm}$, à 300 K. Cette figure montre également un spectre correspondant au saphir du substrat, utilisé afin de faciliter la discrimination des pics. Les mesures ont été réalisées avec un pas de 1 cm^{-1} . Le spectre du saphir montre deux pics pour l'intervalle 500-1000 cm^{-1} . Ces pics à 580 et 750 cm^{-1} correspondent à deux modes E_g , caractéristiques de la structure saphir mesurée en configuration de rétrodiffusion.[PK67]

Les pics de forte intensité correspondent à la couche d'AlN du substrat ; le pic à $\omega = 889,1\text{ cm}^{-1}$ étant attribué au phonon $A_1(\text{LO})$ et celui à $\omega = 656,6\text{ cm}^{-1}$ au phonon $E_2(\text{h})$ («AlN-like»). Pour l'AlGaN, on note également un pic de très faible intensité à $\omega \approx 830\text{ cm}^{-1}$, correspondant vraisemblablement au phonon $A_1(\text{LO})$. Le phonon $E_2(\text{h})$ («GaN-like») est plus intense et présente un décalage en fréquence avant et après recuit. L'indexation des pics de phonon est présentée dans le tableau 3.5. Le décalage en fréquence du mode $E_2(\text{h})$ est estimé à $\Delta\omega \approx + 5\text{ cm}^{-1}$. En utilisant les potentiels de

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	$E_2(\text{h})$	$A_1(\text{LO})$	Réf.
$\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{N}$	588 («GaN-like»)	804	[KMS06]
$\text{Al}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{N}$	592 («GaN-like»)	831	
AlN		887	
$\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$	591-594 («GaN-like»)	≈ 828 (très peu intense)	N1237, figure 3.5
AlN	658 («AlN-like»)	889	

TABLE 3.5 – Nombres d’onde (en cm^{-1}) des phonons optiques en configuration de rétrodiffusion.

déformation du GaN et en faisant l’hypothèse d’une contrainte purement dans le plan et biaxiale, ce décalage correspond à une déformation supplémentaire du matériau de $\Delta\epsilon_{xx} \approx -0,5\%$. La couche d’AlGaN était fortement contrainte en compression dans le plan par le substrat AlN : le recuit semble donc accroître encore cette déformation. Une seconde hypothèse serait que le décalage en fréquence soit dû à la création de zones plus riches Al au sein du matériau. Dans ce cas, un décalage de 5 cm^{-1} ne correspond qu’à une variation de composition de seulement quelques pourcents (aux alentours de 5 %). La teneur moyenne en Al avant recuit est de 50 % (mesurée par RBS), et l’évolution de la position du pic $E_2(\text{h})$ correspond à un passage à une teneur en Al de 55 % à 60 % après recuit. On peut donc interpréter cette évolution comme la création d’inhomogénéités de composition induite par le recuit. Une interprétation plus poussée de l’évolution des spectres Raman avec le recuit est délicate du fait du peu de signal provenant de la couche AlGaN (en particulier le signal provenant du mode $A_1(\text{LO})$ est très faible), ainsi que par la présence de pics relatifs à l’AlN et au saphir provenant du substrat AlN/Al₂O₃.

Afin de vérifier l’homogénéité de la contrainte ou de la composition, des acquisitions ont été réalisées à différents points de la surface avant et après recuit (figure 3.6). On constate en particulier que le pic $E_2(\text{h})$ de l’AlN ne varie pas en fréquence que ce soit avec le recuit ou avec la position sur l’échantillon. Le pic $E_2(\text{h})$ de l’AlGaN montre quant à lui un décalage vers les hautes fréquences après recuit. Ce dernier est identique quelque soit la position sur l’échantillon et on peut également noter que l’état de contrainte de l’AlGaN est homogène avant recuit. Il est donc possible de conclure que la variation en fréquence du pic $E_2(\text{h})$ de l’AlGaN est bien due au recuit. Le recuit a donc bien pour effet de modifier la contrainte et/ou la composition de la couche d’AlGaN.

3.4.2 Contrainte pour deux stœchiométries différentes et sans recuit *ex situ*

Nous avons également étudié l’influence de la stœchiométrie (*i.e.* le rapport de flux III/N) sur l’état de contrainte de couches d’AlGaN à forte teneur en Al. La figure 3.7 présente les deux spectres Raman, à l’ambiante, pour des couches d’Al_{0,7}Ga_{0,3}N réalisées à basse température (685 °C). La première a été réalisée avec un rapport de flux $\phi_{\text{III}}/\phi_{\text{N}} = 1$ (couche^{N1364}) et la seconde avec $\phi_{\text{III}}/\phi_{\text{N}} = 0,9$ (couche^{N1365}). Il est à noter que la faible température de croissance a entraîné une accumulation de Ga pour la couche avec $\phi_{\text{III}}/\phi_{\text{N}} = 1$. Pour l’échantillon en condition riche-N, aucune accumulation n’a été observée au RHEED et la surface est demeurée lisse. Les résultats sont peu concluants, le pic Raman $E_2(\text{h})$ de l’AlGaN étant peu intense. De plus, sa position étant également sensible à la composition, il est possible que de faibles décalages en fréquence soient à attribuer à une variation de composition avec le rapport de flux. Ainsi, le décalage en fréquence entre les deux couches est sans doute dû en grande partie à une plus forte teneur en Al dans la couche riche-N. Il est donc difficile de discriminer effet de composition et effet de contrainte pour ces échantillons.

Pour l’échantillon réalisé en condition légèrement riche-N, nous avons également vérifié l’homogénéité de l’échantillon. La figure 3.8 montre que le pic Raman $E_2(\text{h})$ de l’AlGaN semble être à

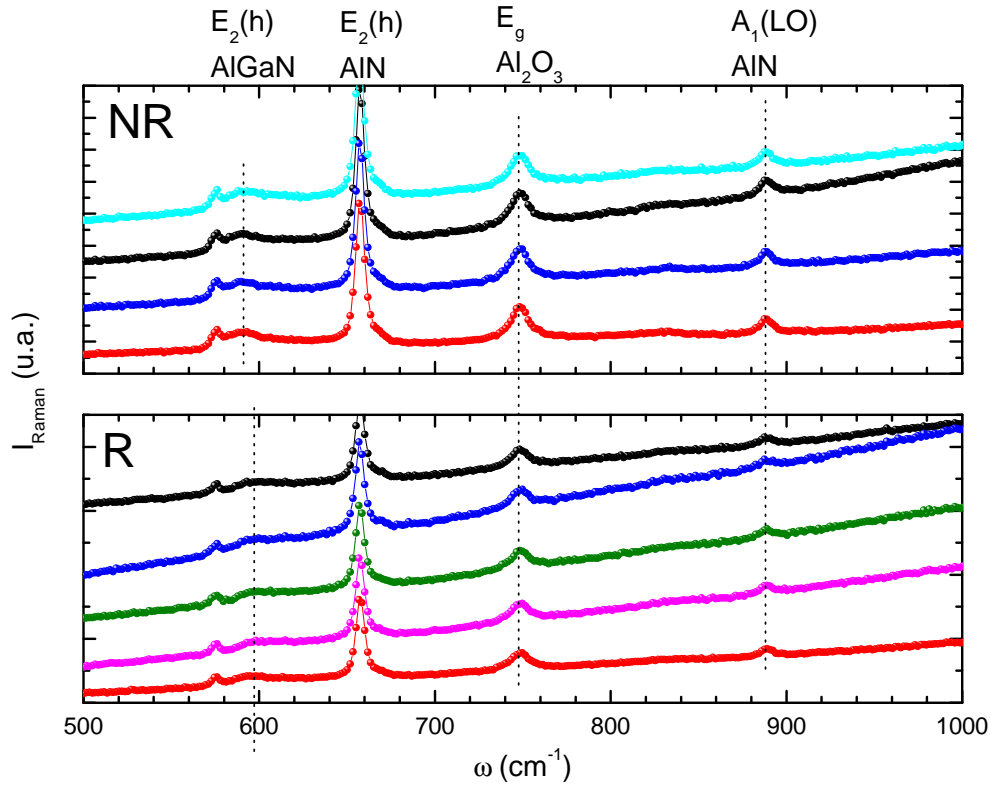


FIGURE 3.6 – Spectres Raman (rétrodiffusion) à différents points de la couche d'AlGaN^{N1237} avant (NR) et après recuit (R) sous azote.

Échantillon	ϕ_{III}/ϕ_N	buffer AlN (nm)	T_{Al} (°C)	T_{Ga} (°C)
N1365	0,9	20	1140	830
N1364	1			835

TABLE 3.6 – Conditions de croissance pour les échantillons^{N1364} et ^{N1365}.

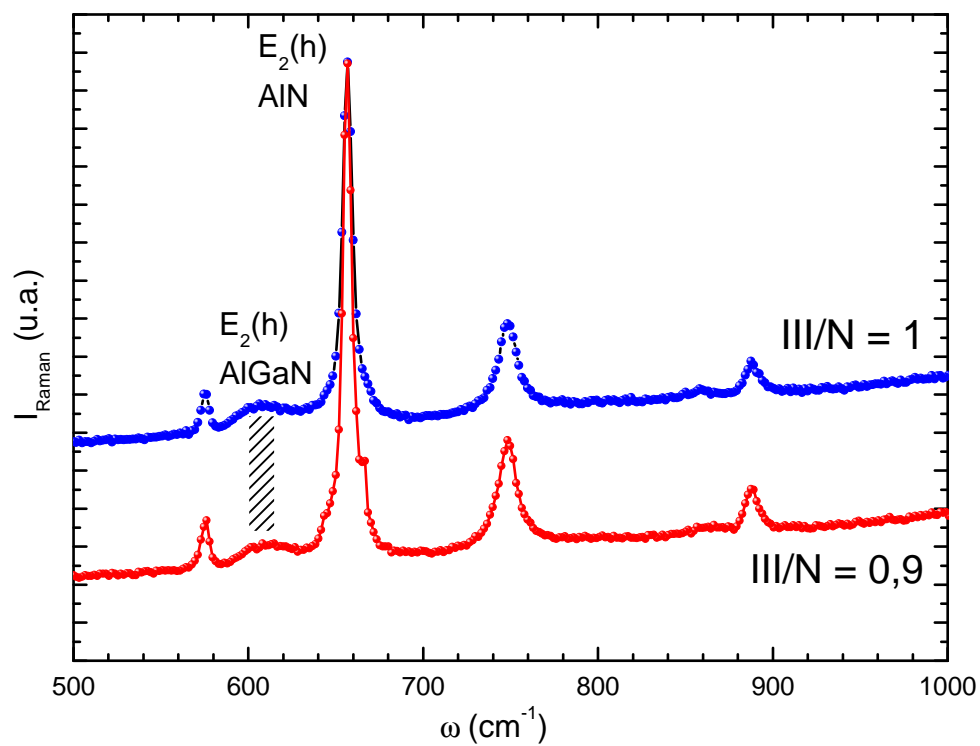


FIGURE 3.7 – Spectres Raman (rétrodiffusion) pour deux couches $\text{Al}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{N}$ réalisées avec des rapports de flux métaux/azote de 0,9 et 0,1.

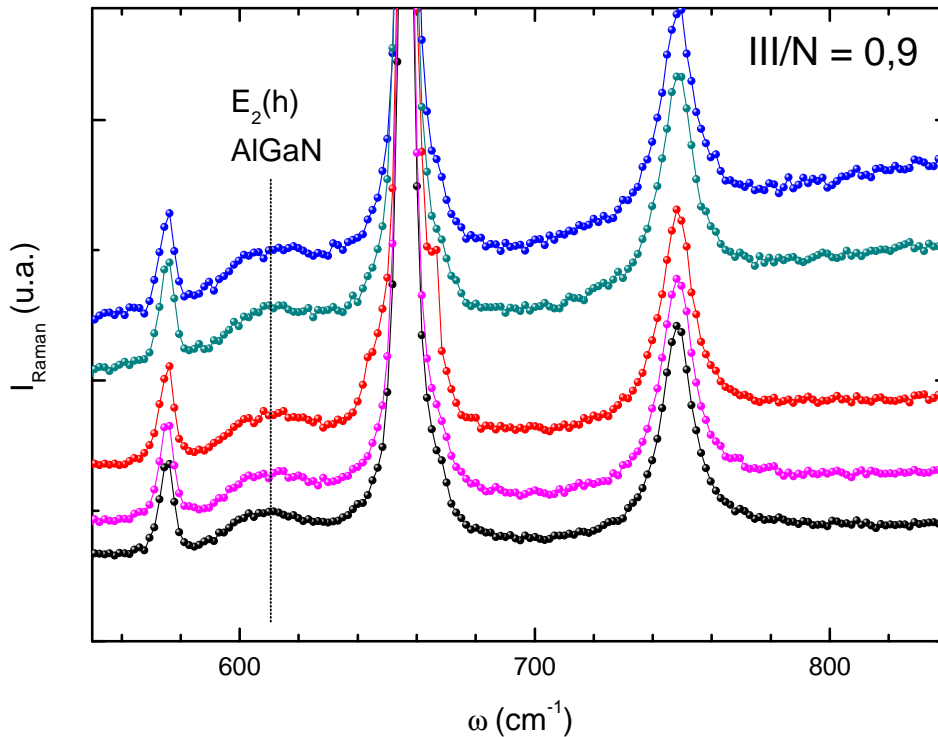


FIGURE 3.8 – Spectres Raman (rétrodiffusion) pour la couche^{N1365} d'Al_{0,7}Ga_{0,3}N réalisés à différents points sur l'échantillon.

position constante. Cela serait signe d'une homogénéité de contrainte et de composition sur l'échantillon, comme attendu pour une croissance avec un rapport de flux proche de la stœchiométrie et à basse température.

3.5 Influence du recuit sur les propriétés optiques

Deux effets du recuit sur les propriétés optiques sont envisageables : le premier est lié à une séparation de phase (phase riche-Al et phase riche-Ga), on s'attend donc à ce que les propriétés optiques de l'alliage deviennent caractéristiques de la phase riche-Ga après recuit ; le second est lié à des fluctuations à l'échelle atomique (entre alliage présentant un ordre et alliage désordonné par exemple). Dans ce dernier cas, la localisation de l'exciton sera alors modifiée par le recuit. La PL sera particulièrement sensible à ces modifications puisqu'elle consiste à créer des excitons dans l'alliage et à mesurer l'énergie des photons émis lors de leur recombinaison. L'énergie des photons recueillis sera alors caractéristique de la localisation s'exerçant sur l'exciton.

Pour des températures de recuits élevées (1350 °C sous azote), Albrecht *et al.* ont observé un décalage vers les faibles longueurs d'onde (décalage vers le bleu, «blueshift») de la luminescence après recuit. Ce décalage est très faible pour des couches à 25 % ou 80 % d'Al, mais atteint 140 meV pour des couches à 56 % (croissances PA-MBE à 800-850 °C sur AlN/Al₂O₃)¹. [ALN⁺05]

1. Un ordre 1 : 1 est observé pour leurs couches. Le «blueshift» de la luminescence serait alors lié à la disparition de cet ordre après recuit. L'absence d'ordre de ce type dans nos couches est vraisemblablement dû aux plus faibles températures de croissance utilisées dans notre cas ; la formation de sur-structure étant sans doute d'origine cinétique.

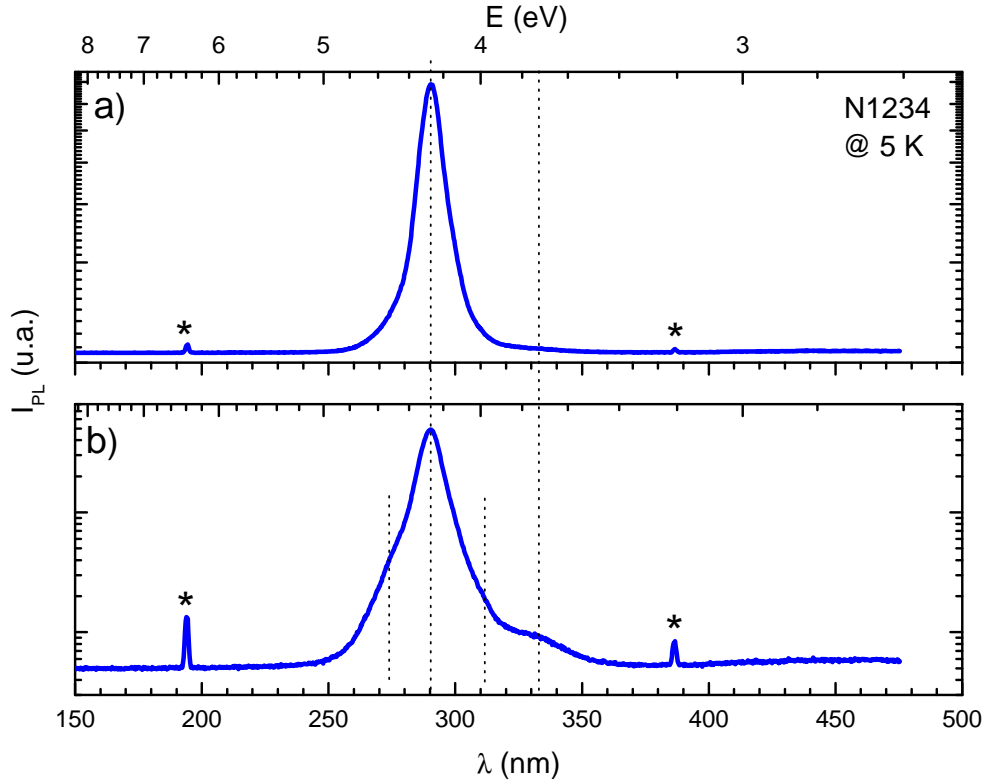


FIGURE 3.9 – Spectres de PL en deux points de la couche^{N1234}. Les étoiles correspondent à l'émission du laser à 193 nm utilisé pour l'excitation.

Afin d'étudier les effets du recuit sur les propriétés optiques, des couches d'AlGaN ont été analysées en PL résolue en température. De plus, nous avons réalisé des cartographies de PL à l'ambiante afin de déterminer si le recuit avait une influence sur l'homogénéité à l'échelle du micromètre.

3.5.1 Analyse de la luminescence d'une couche d'AlGaN sans recuit

La figure 3.9 présente les spectres de PL en deux points proches de la couche^{N1234}, obtenus avec une excitation de forte puissance à 193 nm (6,42 eV), à 5 K. Les spectres montrent un pic de forte intensité à $\lambda = 290$ nm (4,28 eV), assigné à une émission en bord de bande. Pour le spectre 3.9b), on observe des pics supplémentaires dans ce pic principal à environ 275 nm (4,51 eV) et 311 nm (4 eV). Ce spectre présente également un pic peu intense à 334 nm (3,60 eV), sans doute une bande de défauts profonds de type DAP (bande «bleue»). Il est à noter que le pic d'AlGaN au point b) est légèrement moins intense qu'au point adjacent (d'un facteur 1,4). Si l'on ne tient pas compte du Stokes-shift entre les pics de luminescence d'une couche idéalement homogène et celle d'une couche inhomogène, la longueur d'onde d'émission de l'AlGaN correspond à un alliage à 35 % d'Al. L'écart en énergie entre le bord d'absorption (déduit de la composition mesurée par RBS/C) et pic de PL est d'environ 300 meV. C'est donc un fort Stokes-shift, tel qu'attendu pour une couche réalisée à haute température en condition riche-N (*cf.* chapitre 2).

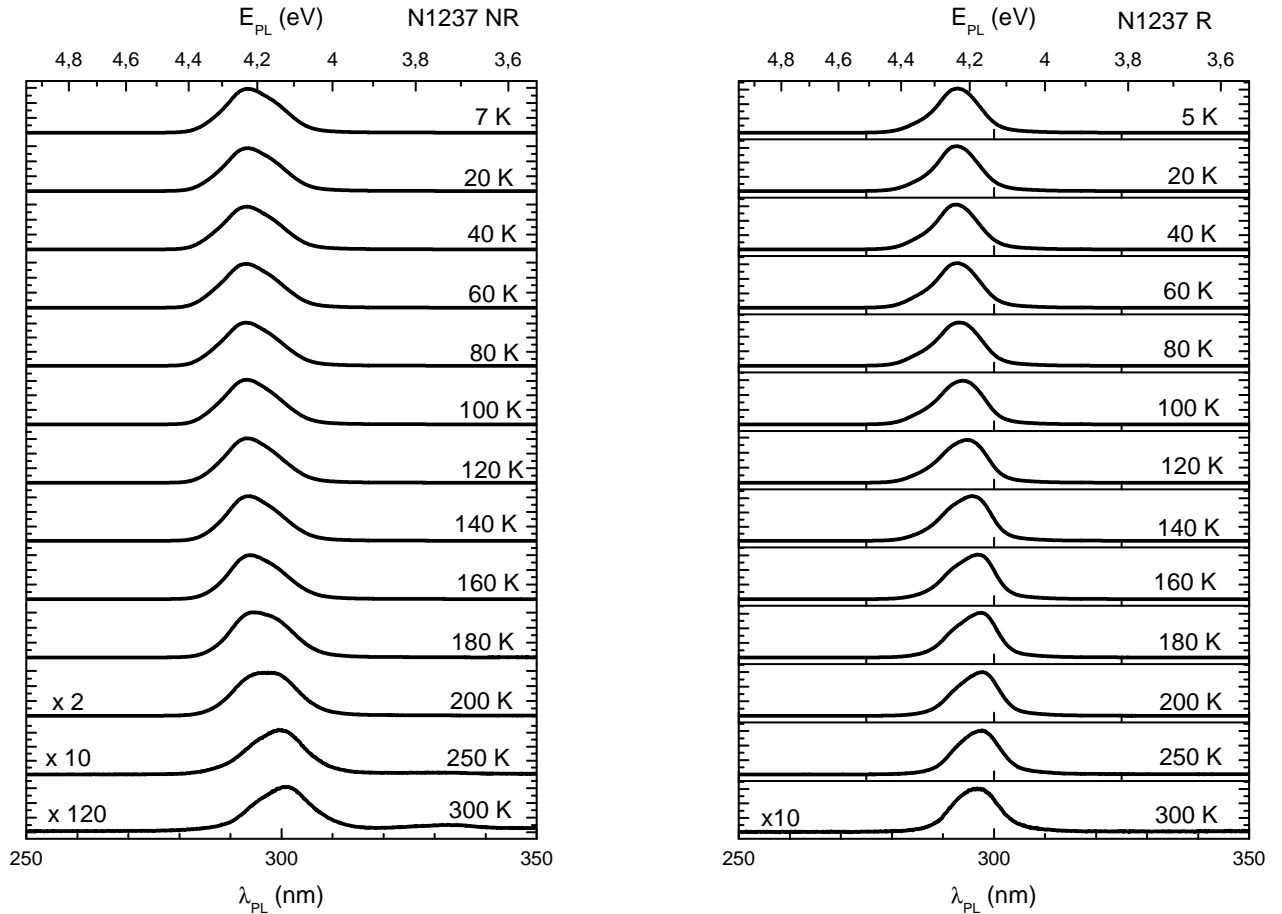


TABLE 3.7 – De gauche à droite : Évolution de PL entre 5 K et 300 K pour la couche^{N1237} avant (NR) et après (R) recuit.

3.5.2 Influence du recuit sur la localisation de l'exciton

Afin d'étudier l'influence du recuit sur les propriétés de localisation de l'AlGaIn, des mesures de PL résolues en température ont été réalisées avant et après recuit (table 3.7). On peut en particulier noter que le pic de PL a deux composantes. À basse température, et jusqu'à 180 K pour la couche non-recuite et 100-120 K pour celle recuite, le pic haute énergie est dominant.

La figure 3.10 présente l'évolution en fonction de la température du pic d'émission de PL pour la couche^{N1237} avant et après recuit. Les pics ont été ajustés à l'aide de gaussiennes, en épousant préférentiellement leur côté haute énergie. On note qu'avant et après recuit, la position du pic de PL à 7 K est quasi identique ($E \approx 4,22$ eV). L'évolution de la position du pic est toutefois radicalement différente avant et après recuit. Dans le premier cas, l'énergie d'émission augmente légèrement jusqu'à $T \approx 100$ K puis stagne jusqu'à 140 K, pour enfin décroître continuellement jusqu'à atteindre $E = 4,13$ eV à $T = 300$ K. Dans le second cas, la position du pic suit à une allure radicalement différente : d'abord légèrement croissante entre 7 K et 40 K, elle décroît ensuite jusqu'à 200 K, pour ensuite ré-augmenter jusqu'à l'ambiante. Dans le cas de la couche non-recuite, l'évolution de la luminescence est typique d'une évolution en forme de S («S-shape») de l'énergie de PL. Cette forme en S (diminution-augmentation-diminution de l'énergie de luminescence) est la conséquence d'une localisation de l'exciton sur des fluctuations aléatoires de composition. La légère augmentation de l'énergie de PL traduit la délocalisation des excitons depuis des états localisés vers des états étendus. La diminution de l'énergie de PL lorsque la température se rapproche de l'ambiante est liée à la variation de l'énergie de bande interdite du matériau massif. La forme en S (tout du moins l'augmentation

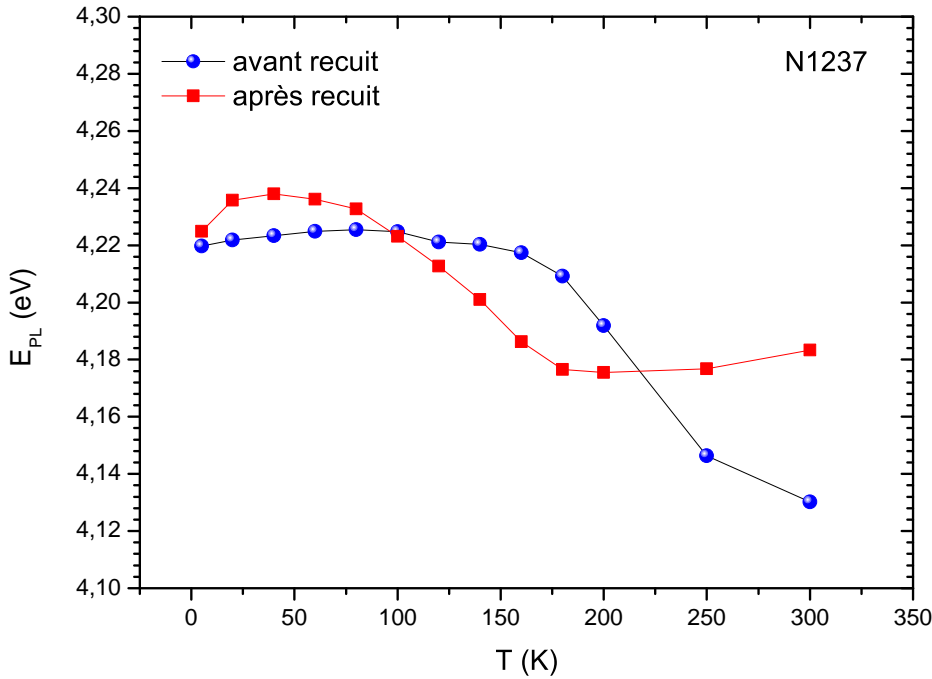


FIGURE 3.10 – Énergie du pic de PL avant et après recuit pour la couche^{N1237}, entre 7 K et 300 K. (Excitation à $\lambda = 244$ nm, puissance d'excitation de $50 \mu\text{W}$)

puis diminution de l'énergie de PL) est couramment modélisée à l'aide d'une équation de Varshni modifiée (équation 3.3). La première partie est l'équation de Varshni telle que définie en 1.2.2, le terme σ décrit la localisation de l'exciton (k_B , constante de Boltzmann)

$$E(T) = E_b(5K) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} - \frac{\sigma^2}{k_B T} \quad (3.3)$$

Toutefois, il n'a pas été possible d'ajuster aux données expérimentales une courbe de type Varshni-modifiée. Cela s'explique en partie par la forme des pics de PL qui rend difficile la détermination précise d'un maximum (pics non gaussiens, comportant plusieurs épaulements).

L'évolution après recuit est atypique, en particulier la remontée en énergie du pic entre 200 K et l'ambiante. On peut ainsi noter qu'entre la couche recuite et non-recuite, il y a un décalage ΔE de +50 meV à 300 K. On peut attribuer cette forte variation à la disparition d'une localisation additionnelle dans la couche, qui était assez forte pour piéger les excitons à température ambiante. Les largeurs à mi-hauteur des pics de photoluminescence à 5 K, avant et après recuit, sont importantes, malgré l'utilisation de conditions de croissance optimisées pour obtenir des couches homogènes. Elles sont ainsi d'environ 266 meV avant recuit et de 227 meV après recuit.

Concernant l'intensité de PL (et par suite, l'efficacité quantique des couches), on peut noter que la couche recuite émet plus intensément à l'ambiante que celle non-recuite. La figure 3.11 présente le suivi, en fonction de l'inverse de la température, de l'intensité maximum de PL (avant et après recuit). L'efficacité quantique (ratio $\frac{I_{300K}}{I_{5K}}$) est malgré tout très limitée dans les deux cas, puisque de seulement 0,1 % avant recuit et 0,2 % avec recuit.

L'efficacité quantique de la couche recuite laisse donc supposer que le recuit crée de la localisation excitonique dans la couche d'AlGaIn à 50 %. Cette localisation est intéressante pour la réalisation de dispositifs émetteurs de lumière. Elle permet en effet de s'affranchir de la forte densité de dislocations

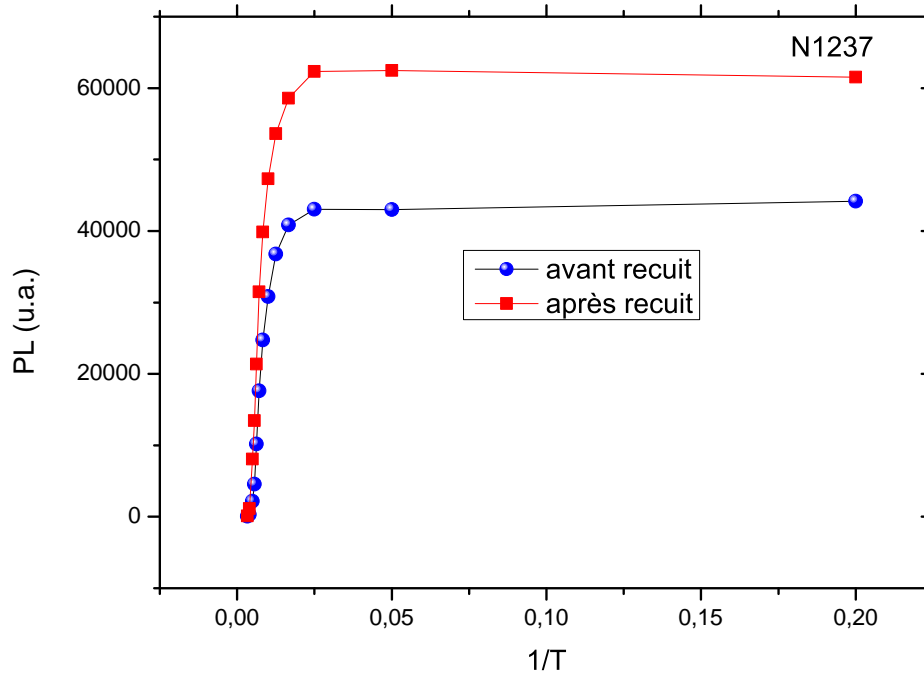


FIGURE 3.11 – Intensité du pic de PL avant et après recuit pour la couche^{N1237}, entre 7 K et 300 K, en fonction de l'inverse de la température de mesure (K^{-1}).

(centres de recombinaison non-radiatifs) présente dans les couches nitrures. Les excitons sont donc piégés sur ces centres de localisation et ne rejoignent donc pas les dislocations.

3.5.3 Cartographie de PL avant et après recuit

L'étendue spatiale des fluctuations d'alliage a été étudiée avant et après recuit d'une couche mince d'AlGaN (échantillon ^{N1237}). Pour ce faire, les couches ont été mesurées en PL en balayant la surface de l'échantillon. Les cartographies ont été réalisées à température ambiante avec une excitation à $\lambda = 244$ nm, avec un balayage assuré par une platine micrométrique.

Il est à souligner que ces mesures sont en général davantage réalisées par cathodoluminescence (CL), car il est alors aisé de réaliser un balayage spatial. Si la cartographie par CL offre les avantages de pouvoir exciter à haute énergie et de permettre un balayage fin (de type imagerie MEB), elle se heurte en revanche aux effets de charge du matériau AlGaN sous le faisceau électronique. Il en résulte le plus souvent une perte de résolution de l'image ainsi qu'un signal bruité et peu intense. Une méthode alternative est d'injecter les porteurs de charges en réalisant des contacts électriques sur une structure de type DEL, on parle alors d'électro-luminescence (EL). La résolution de la cartographie en PL est limitée par la longueur d'onde utilisée (244 nm) qui correspond approximativement au plus petit pas de mesure utilisé (200 nm). De façon plus générale, l'étude de la PL de couche d'AlGaN dépend fortement de la taille de la cartographie considérée : ainsi certaines corrélations peuvent par exemple apparaître (ou disparaître) lorsque la taille de la cartographie varie (y compris pour des zones de mesures similaires).

		FWHM (meV)	E_{moyen} (eV)	Réf.
MO-VPE	$Al_{0,44}Ga_{0,66}N$	16,3	4,54	[CRB ⁺ 03]
	$Al_{0,61}Ga_{0,39}N$	17,4	4,86	
	$Al_{0,76}Ga_{0,24}N$	26,6	5,24	
PA-MBE	$Al_{0,50}Ga_{0,50}N$	15,2	4,32	N^{1237}

TABLE 3.8 – Comparaison de la largeur à mi-hauteur, ainsi que de l'énergie moyenne de luminescence, des histogrammes obtenus par cartographie de la luminescence de couches d'AlGa_N réalisées en VPE et PA-MBE.

Cartographie de PL avant recuit

L'homogénéité de nos couches est comparable à celle mesurée par Christen *et al.* sur des couches d'AlGa_N à forte teneur en Al obtenues par MOVPE. ²[CRB⁺03] Leurs mesures ont été réalisées à 6 K par CL sur des zones de $6 \times 4 \mu m^2$. Une cartographie de taille comparable ($10 \times 10 \mu m^2$) a été réalisée sur la couche N^{1237} , à température ambiante. Les histogrammes en longueur d'onde ont été ajustés par des fonctions gaussiennes. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.8. La teneur en Al dans notre couche N^{1237} a été déterminée par Rutherford Backscattering Spectroscopy. Cette mesure, purement chimique et indépendante de l'état de contrainte, a donné une teneur en Al de 50 %. La figure 3.12 présente les résultats de la cartographie de PL sur la couche d' $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ de l'échantillon N^{1237} . Comme pour la couche MOVPE, les distributions sont resserrées autour de la valeur moyenne. Tant pour les croissances PA-MBE que MOVPE, les largeurs à mi-hauteurs des distributions gaussiennes (correspondant aux maxima d'intensité des pics de micro-photoluminescence) pour des alliages à 40-60 % sont ainsi inférieures à 20 meV (figure 3.13).

Une première conclusion est qu'aussi bien en MBE qu'en MOVPE, les couches sont très homogènes à l'échelle de la mesure et ne présentent *a priori* pas de cluster ou de fluctuations significatives de composition à grande échelle. Les Stokes-shift observés sont donc liés à des fluctuations à l'échelle nanométrique. Il est à souligner que le groupe de Christen a rapporté des valeurs de Stokes-shift très faibles, identiques aux valeurs minima prévues par la théorie dans le cas d'un désordre d'alliage intrinsèque. Dans ce cas, l'élargissement des raies de luminescence est uniquement dû au fait que l'exciton «voit» tant les atomes d'Al que ceux de Ga (*cf.* chapitre 1).

Il est intéressant de comparer les résultats des mesures effectuées sur les couches VPE et MBE. Toutefois, plusieurs points sont à garder en tête pour comparer les mesures : l'une a été réalisée à l'ambiante et l'autre à température cryogénique, et le pas est très différent (200 nm pour nos mesures par PL et dix fois plus faible pour les mesures par CL).

Dans un premier temps, on peut noter (pour une même composition) que l'émission moyenne (*i.e.* la moyenne spatiale de la luminescence de plus forte intensité en chaque point de la cartographie) est moins élevée de plusieurs centaines de meV pour la couche MBE, même en corrigeant de la température de mesure. Le décalage dû à la température est d'environ 110 meV (estimé par des mesures de PL à 5 K et 300 K). Si l'on corrige de façon arbitraire l'énergie moyenne d'émission par cette valeur, alors cette dernière serait de 4,43 eV. Il est clair que cette valeur correspond à un fort Stokes-shift de la luminescence. Elle est notamment inférieure d'environ 220 meV à celle d'une couche de même composition, telle que celles réalisées par Christen *et al.* Malgré tout, la distribution spatiale de l'énergie d'émission est similaire pour les deux types de croissance. Il y a donc davantage de localisation dans les couches MBE mais celle-ci se fait sans doute à une échelle inférieure au pas de nos mesures. D'autre part, l'émission telle que mesurée en PL provient en réalité de zones localisées sur la surface, qui bien que de faibles dimensions (quelques μm^2) émettent bien plus intensément que le reste de la surface. Cette dernière hypothèse est corroborée par le fait que lorsque l'on mesure en

2. Croissances sur substrat Al_2O_3 suivie de $2 \mu m$ de GaN pris en sandwich entre des couches tampons 30 nm d'AlN (réalisées à basse température). Les couches ne présentent pas de fissures.

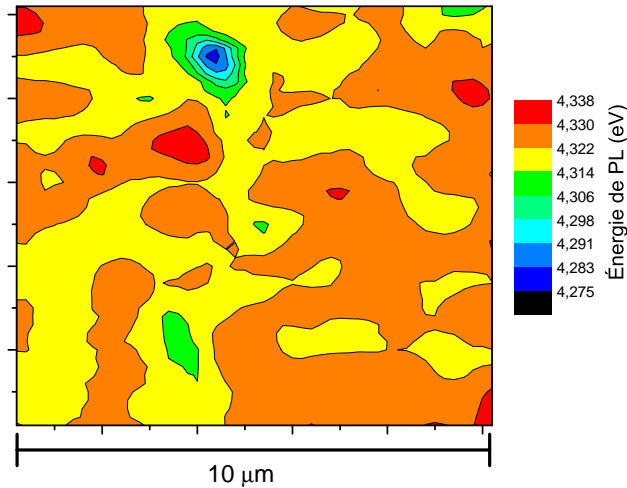


FIGURE 3.12 – Cartographie de PL à l'ambiante pour la couche d'AlGa_N^{N1237}.

PL l'échantillon avec un faisceau de grande taille alors le pic de PL est à 4,13 eV. L'émission à 4,32 eV est située à l'intérieur de ce pic mais ne représente qu'environ 1/10 de l'intensité du pic.

Le maximum d'intensité d'émission mesurée en macro-PL sur les couches d'AlGa_N à forte teneur en Al (PA-MBE) n'est donc pas l'émission de la couche dans son ensemble mais provient plutôt de zones de dimensions micrométriques émettant plus intensément et à plus basse énergie que le reste de la couche. Ces zones présentent également davantage de localisation des porteurs. Enfin, le reste de la couche est très homogène à l'échelle de la mesure, le décalage d'émission par rapport à un matériau parfaitement homogène étant vraisemblablement dû à des fluctuations à l'échelle nanométrique. Afin d'illustrer les variations de l'intensité d'émission de PL, la figure 3.15 présente les variations d'intensité, sur la même zone de mesure que la figure 3.12. À première vue, il ne semble pas y avoir de corrélations spatiales entre intensité d'émission et énergie d'émission. On peut toutefois noter que l'intensité d'émission varie de presque un ordre de grandeur sur la zone analysée.

L'énergie de PL et son intensité sont néanmoins en partie corrélées, avec un coefficient de Pearson r égal à 0,34. (On peut supposer que cette corrélation provient d'un point singulier émettant à basse énergie sur la cartographie $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.) Toutefois, une cartographie de plus grande taille ($40 \times 40 \mu\text{m}^2$) montre *a contrario* une absence quasi totale de corrélation entre énergie et intensité ($r = 0,07$). Cette dernière cartographie présente toutefois une énergie moyennée (4,32 eV) ainsi qu'une distribution en énergie (FWHM = 12,8 meV) très similaires au balayage $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Une autre information intéressante sur ces cartographies est la distribution des largeurs à mi-hauteur des pics de PL. La cartographie ($40 \times 40 \mu\text{m}^2$) représentant la largeur des pics de PL est ainsi présentée figure 3.19. La corrélation entre énergie de PL et largeur des pics est forte ($r = -0,93$), figure 3.20. Les pics les plus fins émettent donc à plus haute énergie, comme attendu lorsque le Stokes-shift diminue.

Contrainte et distribution spatiale de la luminescence Les faibles fluctuations de l'énergie de PL mesurées pour la couche^{N1237} indiquent que les couches sont uniformes en contrainte (à l'échelle du pas de la mesure, donc micrométrique). En effet, la contrainte est également une source de décalage d'énergie d'émission. Les variations de distances inter-atomiques induites par la pression vont entraîner un décalage de l'énergie de bande interdite (vers le bleu en compression et vers le rouge en tension). Dans notre cas, une possible variation de la contrainte de 0,5 % a été déterminée par

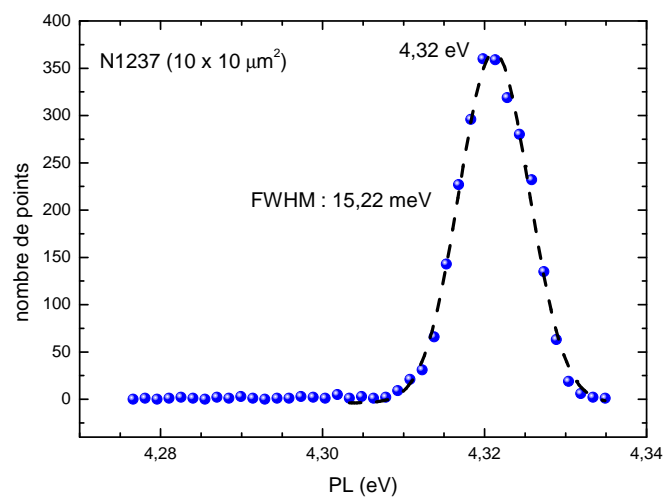


FIGURE 3.13 – Statistique (largeur à mi-hauteur et énergie moyenne d’émission donnée par une loi normale), après ajustement point par point de la cartographie fig. 3.12 par des gaussiennes.

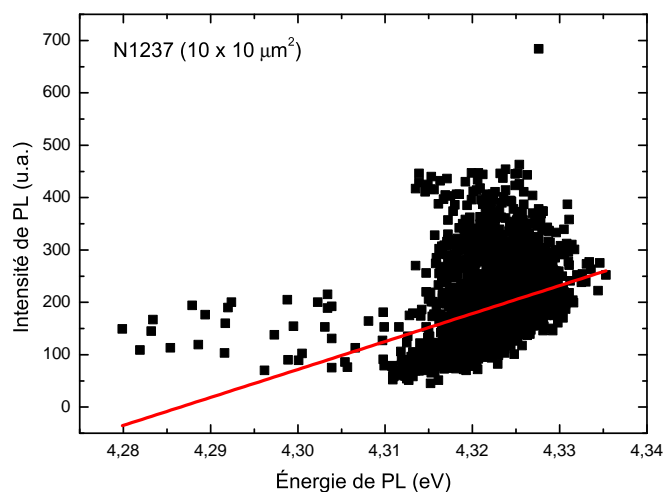


FIGURE 3.14 – Graphe de corrélation pour la cartographie $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ sur la couche N1237. Le coefficient de corrélation (Pearson) est de 0,35.

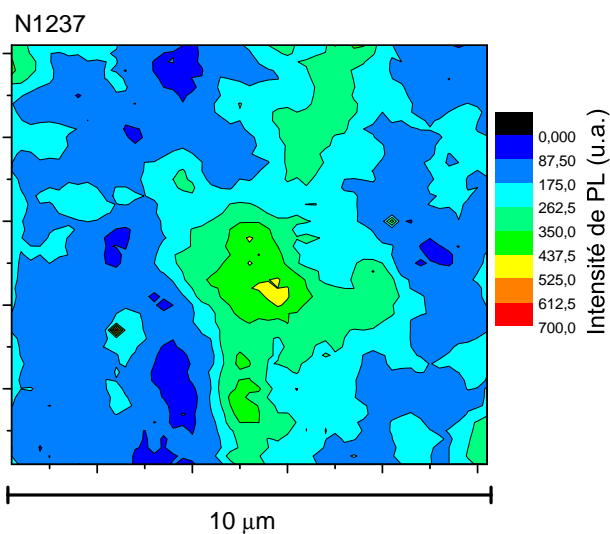


FIGURE 3.15 – Intensité de PL de la cartographie de la couche N^{1237} présentée fig. 3.12.

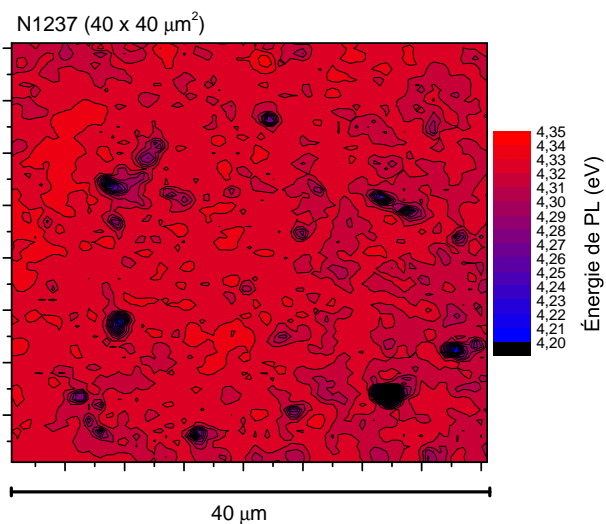


FIGURE 3.16 – Cartographie de PL 40 x 40 μm² de la couche N^{1237} .

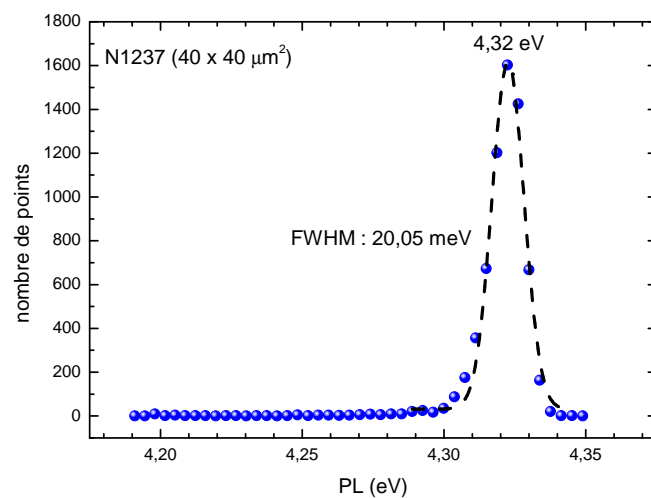


FIGURE 3.17 – Statistique de la cartographie de PL 40 x 40 μm^2 de la couche N^{1237} .

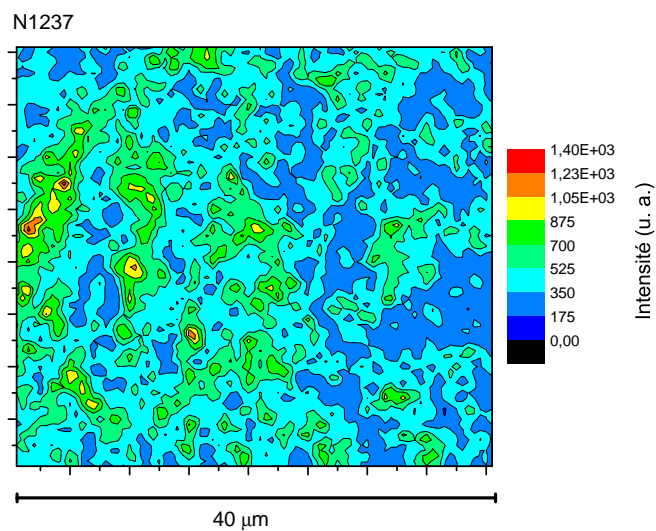


FIGURE 3.18 – Intensité de PL (40 x 40 μm^2) de la couche N^{1237} .

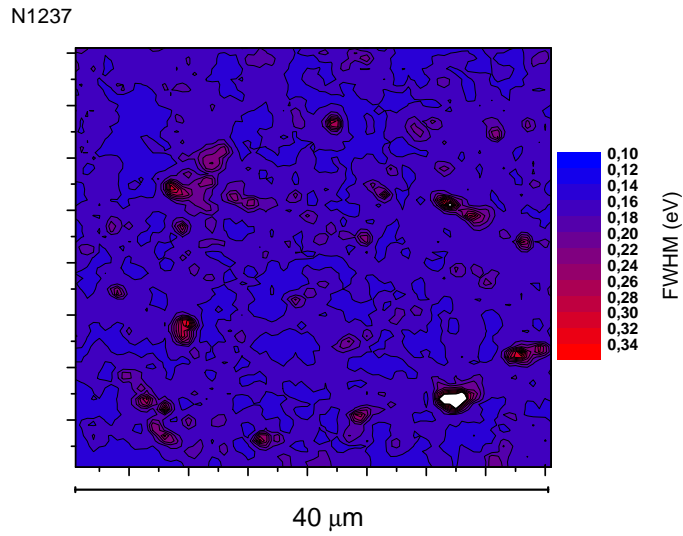


FIGURE 3.19 – FWHM des pics de PL de la cartographie $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ de la couche N^{1237} présentée fig. 3.16.

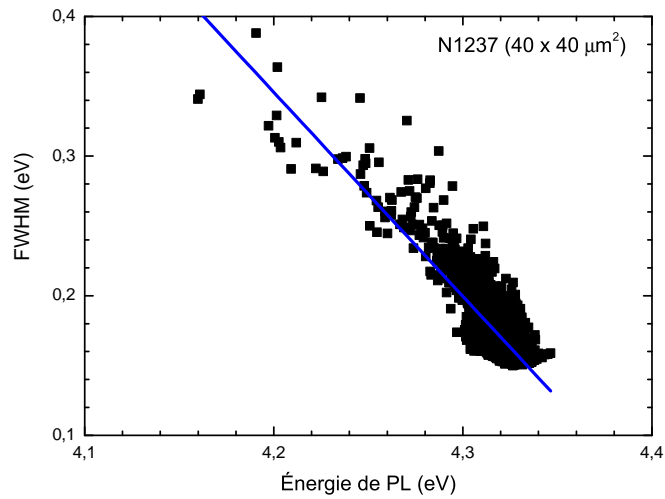


FIGURE 3.20 – Graphe de corrélation énergie de PL-FWHM de la cartographie $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ de la couche N^{1237} présentée fig. 3.16. Le coefficient de Pearson est de -0,93.

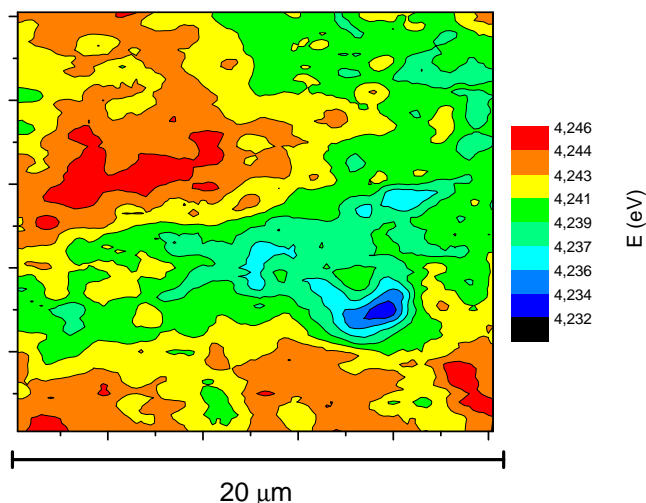


FIGURE 3.21 – Cartographie de PL ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$, pas 200 nm, temps d'acquisition 1 s) à l'ambiante pour la couche d'AlGaIn^{N1237} recuite.

spectroscopie Raman. Cela correspond à un décalage de l'émission de PL d'environ 30 meV.³ La couche d'AlGaIn à 50 % que nous avons réalisée présente une variation de l'énergie de luminescence de seulement 15 meV. Cette valeur est également 2-3 fois plus faible que l'élargissement dû au confinement de l'exciton («excitonic linewidth») dans un alliage parfaitement homogène d'AlGaIn à 50 % ($\Delta E = 40\text{-}50$ meV). Cela signifie que les distributions locales de la localisation de l'exciton, et donc de la composition⁴ ne sont pas responsables de la distribution à plus grande échelle de l'énergie de luminescence.

Cartographie de PL après recuit sous N₂

Le même type de cartographie a été réalisée après recuit de la couche d'AlGaIn^{N1237}. La figure 3.21 présente une cartographie $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ à 300 K sur la couche N1237 recuite. L'ajustement gaussien des différents pics de PL constitutifs de la cartographie, conduit à une émission moyenne à 4,24 eV (figure 3.23). L'énergie moyenne d'émission après recuit est donc significativement décalée vers le rouge (de 80 meV). Cela est en opposition des mesures en macro-PL réalisées également à 300 K (pour rappel le blueshift était alors de 50 meV). C'est une claire indication qu'il est également nécessaire de tenir compte des variations d'intensité de μ -PL entre les différents points des cartographies avant et après recuit.

On remarque la présence de deux zones (en bleu sur la figure 3.22), d'environ $1 \mu\text{m}^2$, émettant beaucoup moins intensément que le reste des points (entre 4 à 5 fois). Ces zones ne semblent toutefois pas corrélées avec l'énergie de PL. Il est possible de relier l'existence de ces zones à la présence de défauts non-radiatifs piégeant les porteurs de charges et diminuant l'efficacité d'émission de lumière par recombinaison radiative.

La distribution de PL après recuit présente une largeur à mi-hauteur d'environ 8 meV, soit donc presque deux fois plus faible que celle trouvée avant recuit. Cela confirme que la localisation trouvée

3. Une telle contrainte correspond par exemple à un décalage déjà loin d'être négligeable de 3 cm^{-1} du pic Raman E_2 (h). En considérant qu'un alliage d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ a une dépendance à la pression de $4,6 \text{ cm}^{-1}$ par GPa (moyenne entre GaN, $4,24 \text{ cm}^{-1}$ par GPa, et AlN, $4,99 \text{ cm}^{-1}$ par GPa) [GSS⁺01], alors 3 cm^{-1} correspond à une pression de 0,65 GPa. D'autre part, la variation d'énergie de bande interdite est d'environ 41 meV par GPa. [SAY⁺99]

4. Données par exemple par la largeur à mi-hauteur d'une raie de PL, cf. chapitre 1 et modèle donné en annexe E.

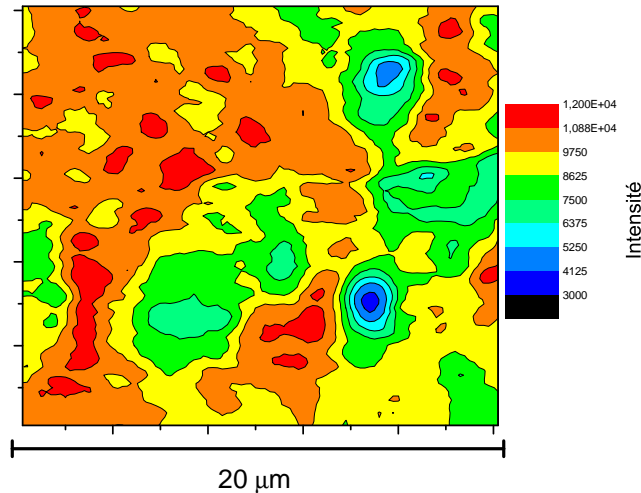


FIGURE 3.22 – Intensité de PL de la cartographie de la couche N^{1237} recuite présentée fig. 3.21.

après recuit est bien due à une inhomogénéité de composition à l'échelle de la maille élémentaire, à laquelle la cartographie de PL n'est pas directement sensible.

À première vue, il ne semble pas y avoir de relation directe entre énergie de PL et intensité de PL. Le graphe de corrélation (échantillon recuit N^{1237R} recuit, zone cartographiée $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, pas 200 nm) entre intensité et énergie d'émission de PL est présenté figure 3.24. Le coefficient de corrélation de Pearson est de 0,43, ce qui est donc le signe d'une corrélation positive, mais peu marquée, entre intensité et énergie d'émission. On peut ainsi affirmer que, globalement, l'intensité de l'énergie de PL augmente avec l'énergie d'émission. Il est également à noter que la distribution en énergie est centrée autour de 4,243-4,244 eV, comme illustré par la figure 3.25.

La comparaison avec la figure 3.23 est également intéressante. Dans ce dernier cas, on constatait en effet qu'un grand nombre de points émettaient à 4,240 eV. Le nombre de points émettant à 4,244 eV était faible, illustrant le fait que la luminescence à l'échelle macroscopique provient d'un nombre réduit de points (estimé grossièrement à 10 %) émettant un peu plus intensément que le reste des points.

Des cartographies et analyses similaires (figures 3.26, 3.27, 3.28, 3.29 et 3.30) ont été réalisées sur une zone de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$, avec pour résultat un coefficient de Pearson énergie-intensité de PL de 0,35 (indiquant donc également une relation linéaire entre énergie et intensité de PL). Cette cartographie présentait également des zones émettant notablement moins que le reste de la zone cartographiée. La corrélation énergie de PL-largeur à mi-hauteur est singulière pour cette cartographie (figure 3.31). En effet, énergie de PL et FWHM sont faiblement corrélées positivement ($r = 0,38$), donc à l'opposé du comportement attendu. Toutefois, cela peut s'expliquer par la forte homogénéité de la couche : en effet la répartition des énergies de PL et de leurs largeurs à mi-hauteur étant resserrée, il est probable que la corrélation observée soit en partie due aux incertitudes de mesures.

Enfin, il a été réalisé un balayage sur une zone de grande dimension ($200 \times 200 \mu\text{m}^2$, pas de $1 \mu\text{m}$) de cet échantillon après recuit (figure 3.32). On note immédiatement, sur la figure présentant la cartographie en énergie de la PL, l'existence de zones de grandes dimensions (quelques centaines de μm^2) émettant à des énergies éloignées de plusieurs dizaines de meV.

La répartition en énergie des points de la cartographie (figure 3.33) montre une distribution nettement bimodale, avec un mode principal centré à 4,243 meV, avec une distribution normale d'environ 16 meV. Le second mode (comptant moins d'occurrences) est centré à 4,23 eV.

Si l'on s'intéresse à la répartition en intensité (figure 3.34), on constate tout d'abord l'existence de zones de petites dimensions émettant peu intensément. De façon similaire à l'observation faite sur le

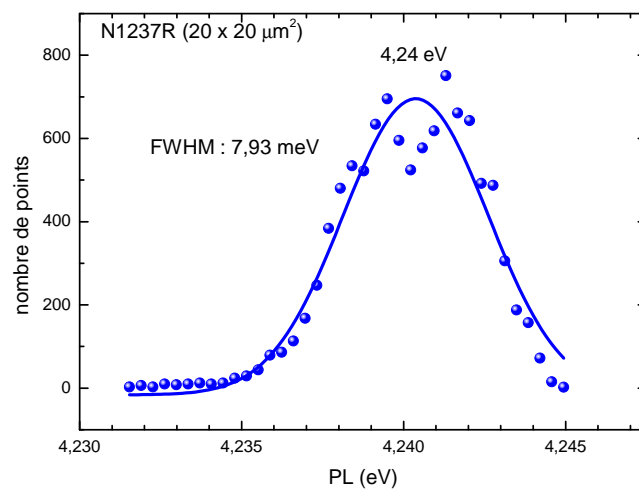


FIGURE 3.23 – Statistique (largeur à mi-hauteur et énergie moyenne d’émission donnée par une loi normale), pour la couche N1237 recuite, d’après la cartographie fig. 3.23.

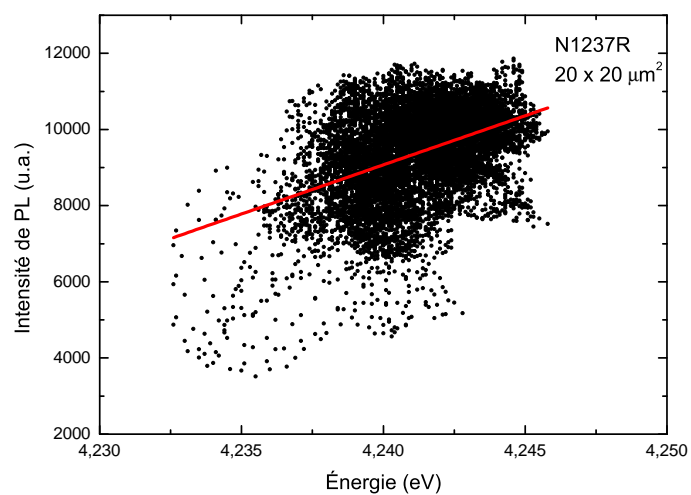


FIGURE 3.24 – Graphe de corrélation pour l’échantillon N1237 après recuit (zone balayée de 20 x 20 μm²). La régression linéaire est indiquée en trait rouge. Le coefficient de corrélation de Pearson est de 0,43.

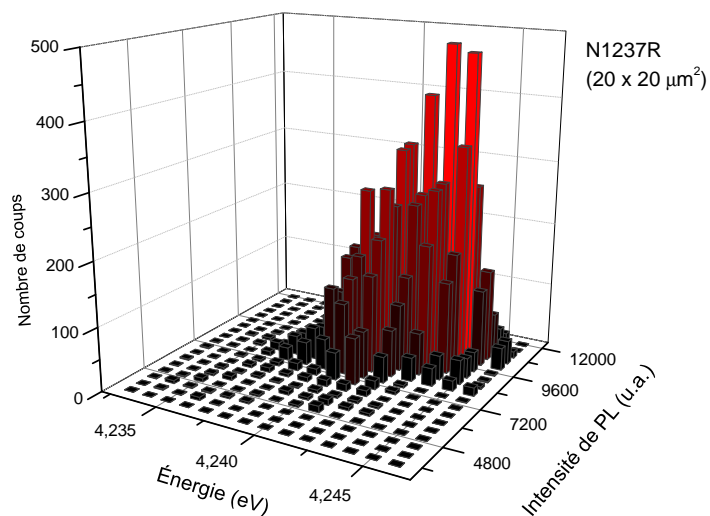


FIGURE 3.25 – Répartition des points du graphique 3.24.

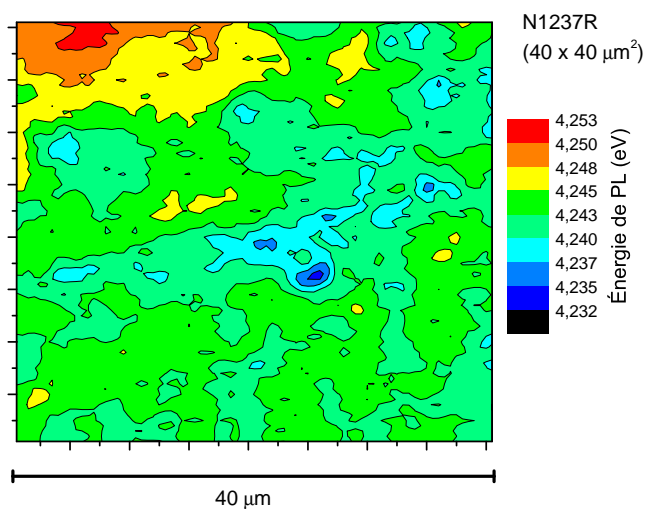


FIGURE 3.26 – Cartographie de PL (40 x 40 μm^2 , temps d'acquisition 1 s) à l'ambiante pour la couche d'AlGaN^{N1237} recuite.

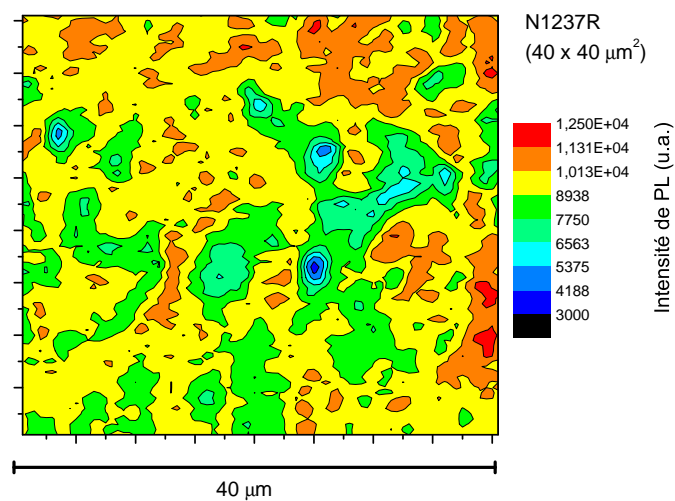


FIGURE 3.27 – Intensité de PL de la cartographie de la couche N^{1237} recuite présentée fig. 3.26.

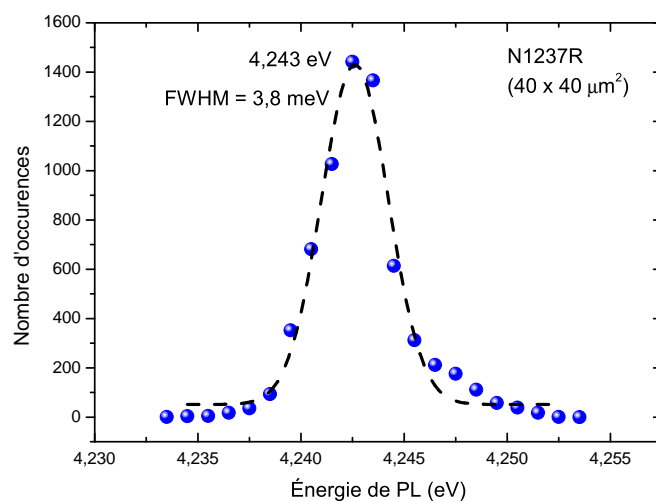


FIGURE 3.28 – Statistique (largeur à mi-hauteur et énergie moyenne d'émission donnée par une loi normale), pour la couche N1237 recuite, d'après la cartographie fig. 3.26.

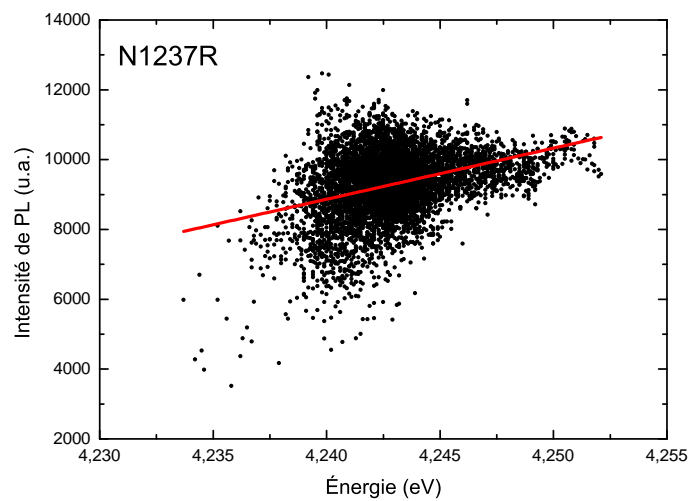


FIGURE 3.29 – Graphe de corrélation (énergie-intensité de PL) pour la cartographie de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ pour la couche N1237 recuite. Le coefficient de Pearson de la régression linéaire (en trait rouge) est de 0,35.

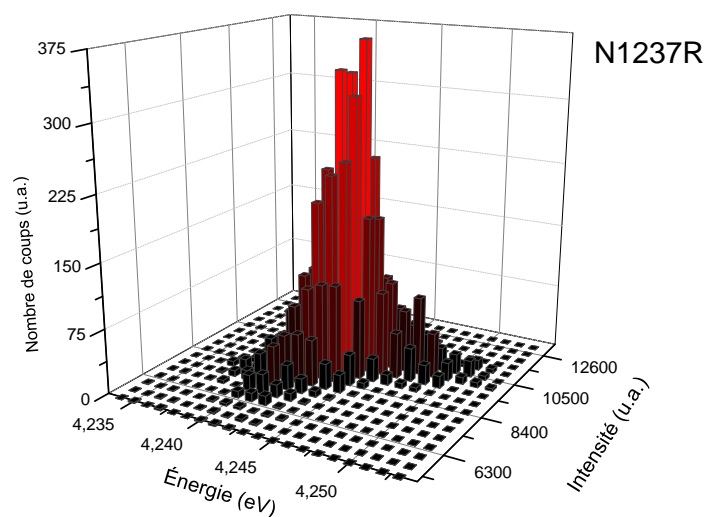


FIGURE 3.30 – Répartition des points de la figure 3.29

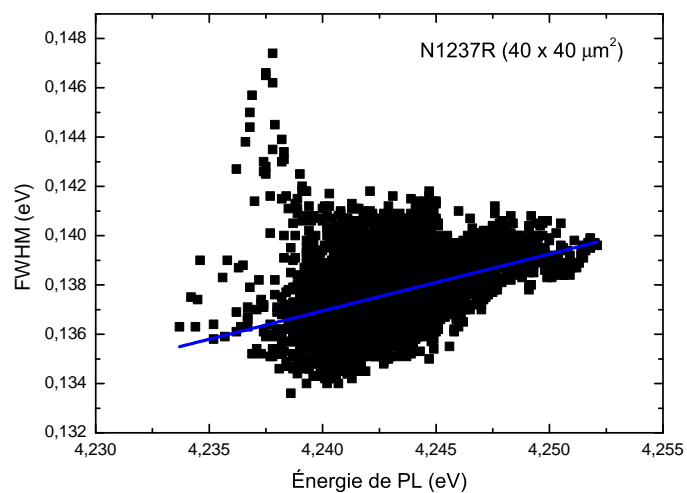


FIGURE 3.31 – Graphe de corrélation (énergie de PL-FWHM) pour la cartographie de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ pour la couche N1237 recuite. Le coefficient de Pearson de la régression linéaire (en trait bleu) est de 0,38.

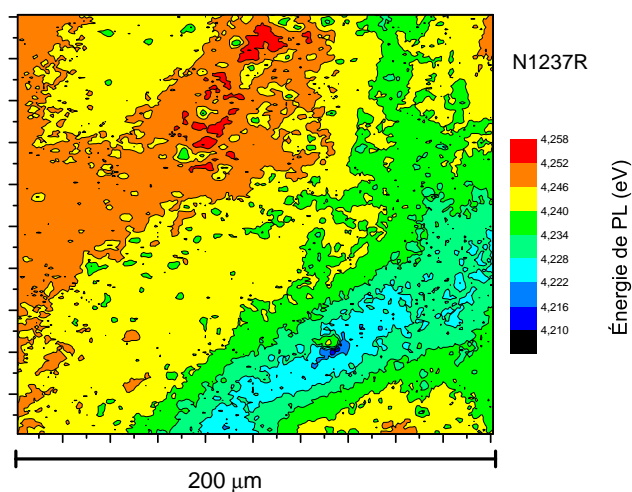


FIGURE 3.32 – Cartographie $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ de PL sur l'échantillon N^{1237} recuit.

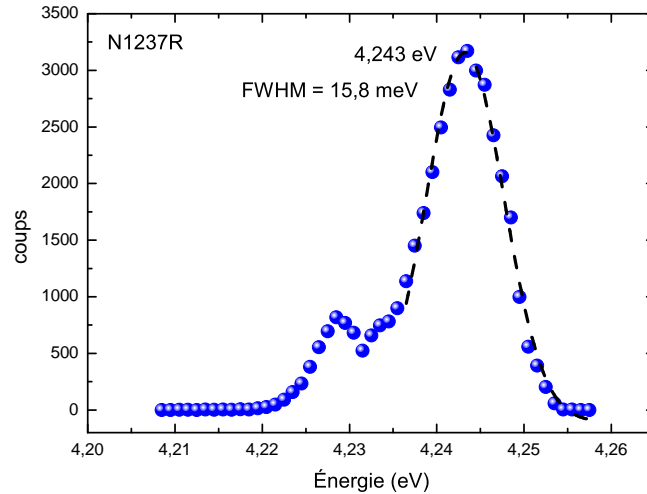


FIGURE 3.33 – Statistique correspondant à la figure 3.32, la répartition suivant une loi normale est représentée en ligne pointillée.

balayage $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, elles correspondent à des défauts non-radiatifs. On peut également noter la présence d'une zone de grande dimension (en bas à droite de l'image) dont l'intensité de luminescence est corrélée avec des énergies comprises entre 4,21 et 4,24 eV. Cette zone correspond donc au second mode d'émission.

Ce second mode correspond également à des largeurs à mi-hauteur de pics plus élevées, aux alentours de 150-160 meV contre 130-140 meV pour le reste de la surface (figure 3.35). On note également l'existence d'une forte corrélation entre énergie de PL et largeur à mi-hauteurs des pics. Les pics émettant à haute énergie ont tendance à posséder de plus faibles largeurs à mi-hauteur. Cela est confirmé par un coefficient de Pearson entre énergie de PL et largeur à mi-hauteur négatif et proche de 1 ($r = -0,75$).

La répartition des points (énergie de PL vs intensité de PL) présente un coefficient de Pearson élevé ($r = 0,65$), dont l'origine est à chercher dans la bimodalité de la répartition en énergie de la luminescence (figures 3.37 et 3.38).

Comparaison des cartographies de PL avant et après recuit pour une couche d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$

Le tableau 3.9 présente une comparaison des cartographies de PL (balayages de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$) avant et après recuit de la couche N^{1237} . Les résultats de mesures de PL en champ proche (SNOM) sur des couches d'AlGaN à 42 et 50 % sont également présentés.

On peut immédiatement noter que l'énergie de PL moyennée (*i.e.* calculée en faisant la moyenne spatiale des énergies d'émission) montre un comportement inverse de celui observé en macro-PL. Ainsi, entre l'échantillon recuit et non-recuit, on note un décalage vers le rouge de l'émission alors qu'à l'échelle macro l'émission est décalée vers le bleu (à 300 K). De plus, l'énergie de PL «moyenne» est supérieure à l'émission en macro-PL (de 193 meV pour la couche non-recuite et 63 meV pour la couche recuite). Cela illustre bien le fait qu'il faut également prendre en compte les différences d'intensités d'émission entre les différents points de la surface.

Si l'on s'intéresse à la distribution de l'énergie de PL sur la surface de l'échantillon, on remarque que les distributions sont très resserrées autour de la valeur moyenne. En particulier, on note qu'après recuit la largeur à mi-hauteur de la distribution en énergie n'est que de 3,8 meV, donc très inférieure à la largeur à mi-hauteur du pic d'émission (environ 140 meV). Cela est une preuve de l'assez bonne homogénéité de la couche N^{1237} (que ce soit avant ou après recuit) puisque des valeurs de FWHM aux

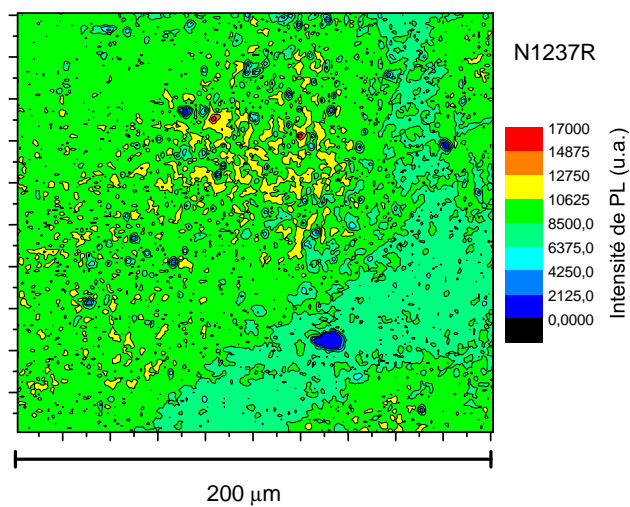


FIGURE 3.34 – Cartographie 200 x 200 μm^2 en intensité de PL sur l'échantillon N^{1237} recuit.

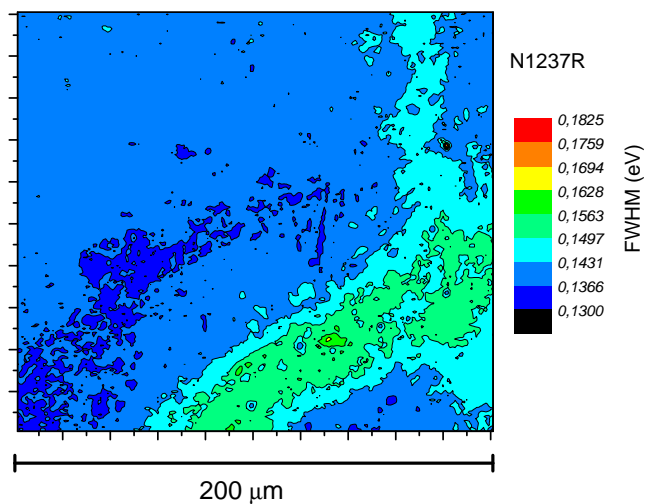


FIGURE 3.35 – Cartographie 200 x 200 μm^2 de la largeur des pics de PL sur l'échantillon N^{1237} recuit.

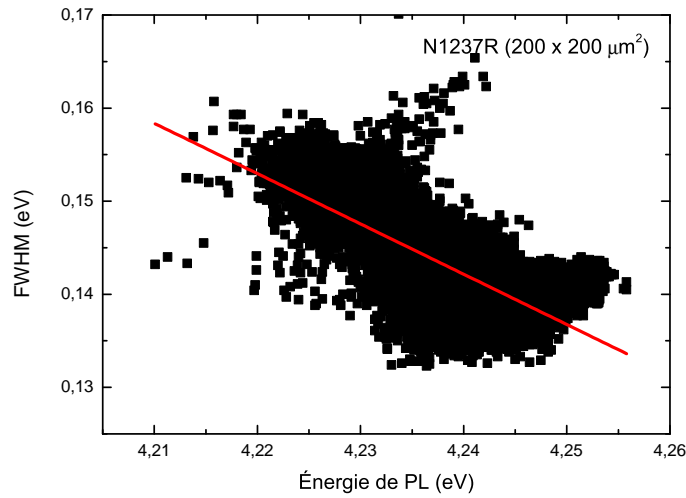


FIGURE 3.36 – Graphe de corrélation (énergie de PL-FWHM) pour la cartographie $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ sur l'échantillon $N1237$ recuit.

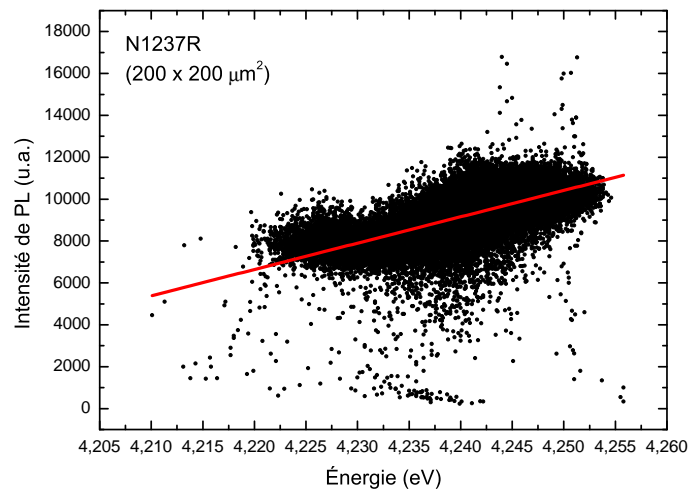


FIGURE 3.37 – Graphe de corrélation (énergie-intensité de PL) pour la cartographie de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ pour la couche N1237 recuite. Le coefficient de Pearson de la régression linéaire (en trait rouge) est de 0,65.

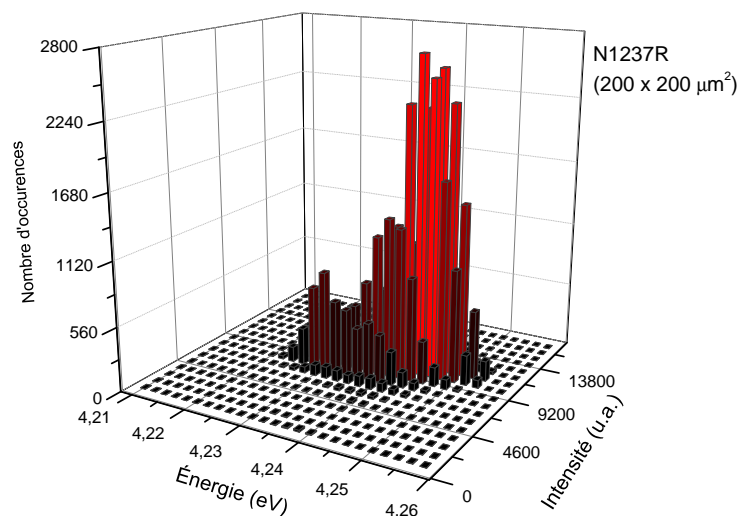


FIGURE 3.38 – Répartition des points de la figure 3.37

	N1237	N1237R	Al _{0,42} Ga _{0,68} N ^a	Al _{0,50} Ga _{0,50} N ^a
Énergie de macro-PL @ 300 K (eV)	4,13 eV	4,18		
Énergie moyennée de PL @ 300 K (eV)	4,323	4,243	4,325	4,621
FWHM de la distribution en énergie (meV)	20,05	3,8	9,4	13,6
FWHM moyennée du pic de PL (meV)	162	137,5	97,8	156,9
Coefficients de corrélation (Pearson)				
énergie de PL-intensité	0,07	0,35	0,45	-0,14
énergie de PL-FWHM	-0,93	0,38	-0,44	-0,05

^a Couches (non recuites) 2,2 μm réalisées en MOCVD sur substrat Al_2O_3 (avec une couche tampon AlN 250 nm et super-réseau AlN/AlGaIn 350 nm). Les cartographies de PL ont été réalisées en champ proche par SNOM, avec un balayage couvrant $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ ou $8 \times 8 \mu\text{m}^2$, avec des pas de 100 nm. [PLM⁺11]

TABLE 3.9 – Paramètres statistiques des cartographies de PL ($40 \times 40 \mu\text{m}^2$ pour des couches d' $\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{N}$ réalisée par PA-MBE (couche N1237) et MOCVD (d'après [PLM⁺11])).

alentours de 150 meV sont dans la gamme des valeurs rapportées pour des couches à 50 %, mesurées à l'ambiante.[KSS⁺06] Enfin, la couche (non recuite) ^{N1237} réalisée en PA-MBE présente des caractéristiques de luminescence (distribution de l'énergie de luminescence et largeur à mi-hauteur du pic de PL) très similaires à celles d'une couche de MOCVD de composition proche réalisée et mesurée en SNOM par Pinos *et al.*[PLM⁺11] L'énergie de PL est toutefois décalée de 400 meV entre couches d'Al_{0,50}Ga_{0,50}N PA-MBE et MOCVD, mais cela peut être mis sur le compte d'une légère erreur dans la détermination de la teneur en Al des couches MOCVD.

Pour la couche recuite d'Al_{0,50}Ga_{0,50}N, la largeur à mi-hauteur moyenne ainsi que la distribution en énergie des pics de PL sont particulièrement faibles : on peut donc supposer que le recuit homogénéise la couche tant à l'échelle excitonique qu'à plus grande échelle (micrométrique). On peut également noter que la couche recuite présente une corrélation (faible mais significative) entre énergie de PL et intensité d'émission.

Concernant le rapport entre largeur et énergie de pics de PL, il se dégage comme tendance que, pour des couches PA-MBE recuites ou non ou encore réalisées en MOCVD, les spectres de PL s'élargissent lorsque l'énergie d'émission diminue.⁵ La largeur des pics de PL est directement liée à l'existence de modulation de composition à très petite échelle (sub-100 nm). À plus grande échelle (micrométrique), la variation en position du pic de luminescence est liée à des fluctuations à grande échelle d'énergie de bande interdite, et donc de la teneur en Al, de l'alliage. On peut supposer que les domaines présentant les plus faibles énergies sont plus riches en Ga. L'existence d'une telle séparation de phase est sans doute liée à la différence de longueur de diffusion des adatoms de Ga et d'Al sur la surface. Les fluctuations d'alliages à petite échelle sont en grande partie responsables du décalage en émission entre alliage parfaitement homogène et alliage en partie désordonné. Ainsi, en reprenant le formalisme développé par Eliseev *et al.* (*cf.* chapitre 1 et réf. [EPLO97]), le décalage en émission du pic par rapport à l'énergie de bande interdite est donné par :

$$S = \frac{\sigma^2}{k_B T} \quad (3.4)$$

L'amplitude des fluctuations à petite échelle est donnée par le paramètre σ . Typiquement, ces dernières sont comprises entre 10 et 50 meV pour des alliages MOCVD d'AlGaIn à 30-50 % en Al.[PLM⁺11] Pour un alliage à 50 % émettant à $E = 4,18$ eV (cas de la couche recuite ^{N1237}, le décalage S (Stokes-shift) est d'environ 200 meV (à 300 K). Cela correspond à des fluctuations de potentiel à petite échelle d'environ 70 meV. À plus grande échelle (au-delà de quelques centaines de nanomètre), les variations à grande échelle de composition sont responsables de la distribution en énergie des pics de PL. Si l'on s'intéresse uniquement à l'échantillon recuit, la variation maximum d'énergie d'émission est d'environ 20 meV sur la cartographie $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ et 50 meV sur la cartographie $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. Cela correspond respectivement à des variations de composition de ± 1 et 2 %. L'existence de ces variations de composition à grande échelle est avérée par la variation concomitante de largeur à mi-hauteur des pics de PL.

L'origine des fluctuations à petite échelle est sans doute liée à des causes multiples et interdépendantes :

- contrainte inhomogène entraînant des accumulations locales de Ga sur les zones les plus relaxées,
- fortes différences de mobilité entre atomes de Ga et d'Al, mais également de taux de désorption,
- rugosité de surface créant des clusters riches en Al de très petites dimensions.

5. Pour la cartographie de PL sur une zone de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ sur l'échantillon recuit ^{N1237}, la corrélation est cependant positive. Cela illustre bien la difficulté d'extraire des tendances générales à partir des cartographies, celles-ci présentant des comportements différents en fonction de la taille de la surface analysée.

3.6 Conclusion

L'influence d'un recuit sous atmosphère d'azote sur l'homogénéité (et donc les propriétés optiques) de couches d' $\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{N}$ a été étudiée. Tout d'abord, il a été constaté que le recuit avait un effet sur l'état de contrainte et l'homogénéité en composition de la couche. Après recuit, la contrainte et/ou la teneur en Al dans le plan est accrue, sans doute à cause d'une ré-organisation partielle de la couche. L'efficacité quantique est plus forte après recuit, tout en demeurant faible. Outre la confirmation de la présence de deux échelles de taille pour l'inhomogénéité (à l'échelle du micron et à l'échelle du nanomètre)[PLM⁺11], des cartographies de PL montrent une diminution après recuit de la localisation à petite échelle et permettent d'établir que la composition de l'AlGa N varie d'environ 2 % à l'échelle micrométrique.

Chapitre 4

Hétérostructures à puits quantiques

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$

4.1	Puits quantiques GaN dans AlN	152
4.2	Structure à puits quantiques GaN/AlGaN	152
4.2.1	Barrières d'AlGaN à faible teneur en Al	152
4.2.2	Barrières d'AlGaN à forte teneur en Al	153
4.3	Structure à puits quantiques AlGaN/AlN	154
4.3.1	Influence de la température de croissance	155
4.3.2	Puits quantique unique AlGaN/AlN	157
4.4	Structure à puits quantiques AlGaN/AlGaN	159
4.4.1	Propriétés optiques de puits quantiques AlGaN dans AlGaN	159
4.4.2	Conclusion	166
4.5	Alliages digitaux GaN/AlN	166
4.5.1	Choix des épaisseurs de GaN et d'AlN déposées	167
4.5.2	Choix des conditions de croissance	168
4.5.3	Études optiques et structurales	169
4.5.4	Dopage de super-réseaux digitaux	184
4.6	Conclusion	185

AFIN de réaliser des diodes électroluminescentes efficaces, il est d'usage d'introduire dans la zone active des structures permettant de localiser les porteurs de charges. Cette localisation permet d'inhiber les mécanismes de recombinaisons non-radiatives et ainsi de favoriser l'émission de lumière à température ambiante. Dans cette partie, ces propriétés seront principalement caractérisées par spectroscopie optique afin de tenter de lier optimisation de l'émission à l'ambiante et conditions de croissance. Cela ne doit pas faire oublier que ces considérations sont surtout valables pour des structures réalisées par MO-CVD. En PA-MBE, il est possible de se passer de telles hétérostructures, en choisissant des conditions de croissance conduisant à la création intrinsèque de centres de localisation dans un alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. La zone active est donc uniquement constituée d'une couche épaisse d'AlGaN. L'intérêt d'une telle approche a été montrée par Liao *et al.*, avec une LED à 273 nm présentant une puissance de 1,4 mW, et un rendement quantique externe de 0,4 %.[LTKM11] Il est également possible de réaliser des puits quantiques (QW) contenant des centres radiatifs de localisation, induits par la croissance.

Dans une structure à puits quantiques, l'énergie de l'émission est contrôlée par de nombreux paramètres tels que : l'épaisseur du puits quantique, la hauteur du puits de potentiel (*i. e.* la teneur en Al de la barrière), le nombre de périodes, ou encore l'état de contrainte.

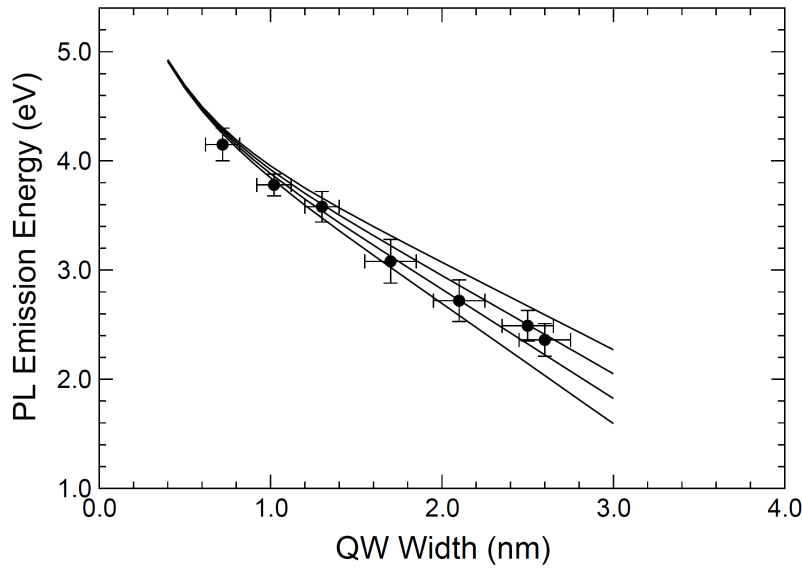


FIGURE 4.1 – Variation de l'énergie de PL avec l'épaisseur du puits GaN dans AlN. D'après [ASJ⁺03].

4.1 Puits quantiques GaN dans AlN

La réalisation de puits quantiques GaN/AlN est un moyen de contrôler finement la longueur d'onde d'émission (en particulier via l'épaisseur de puits).[ABM⁺03] De plus, on s'assure un rendement d'émission à l'ambiante (mesures d'IQE) plus élevé que pour une couche sans localisation contenant une grande densité de défauts. L'intérêt de ce type de structure réside dans la relative simplicité du contrôle de leur croissance : la PA-MBE permet facilement de contrôler l'épaisseur des insertions à moins que la monocouche atomique, avec des interfaces planes. Toutefois, pour émettre dans l'UV-C (*i.e.* $\lambda < 300 \text{ nm} \equiv E > 4 \text{ eV}$), il est nécessaire d'utiliser des puits GaN très fins d'épaisseur inférieure au nanomètre (figure 4.1). Cela est au détriment de l'efficacité quantique de l'émission, puisque pour des puits très fins les fonctions d'onde de l'électron et du trou s'étendent dans les barrières AlN en dehors du puits quantique GaN.[ZLLJ00]

La figure 4.2 présente les spectres de photoluminescence à basse température (7 K) d'un super-réseau GaN/AlN de 50 périodes (réf. ^{N1388}). Chaque période est constituée, en épaisseurs nominales, d'une alternance de 1,5 nm de GaN suivie de 3,4 nm d'AlN. Le pic principal est le plus intense à $\lambda = 344\text{-}353 \text{ nm}$, ce qui correspond bien à l'émission de puits quantiques GaN d'épaisseur 1,5 nm (*cf.* figure 4.1). Les spectres présentent également des pics secondaires correspondant à des franges d'interférences de type Fabry Péro.

4.2 Structure à puits quantiques GaN/AlGaN

4.2.1 Barrières d'AlGaN à faible teneur en Al

De faibles teneurs en Al ne permettent pas d'atteindre des énergies d'émission de 4 eV (donc dans l'UV profond), même pour des puits fins. Par exemple, l'émission de puits GaN épais de 2-3 MC dans une barrière $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$ présente un pic à 3,7 eV.[ZLLJ00] Pour des teneurs en Al encore plus faibles, l'émission du puits est encore plus basse en énergie, aux alentours de 3,6 eV pour des barrières $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{N}$. [ESH⁺07][GDD⁺99]. Pour des puits quantiques fins (épaisseur inférieure à 2-3 nm), l'énergie d'émission va donc croissante avec la teneur en Al de la barrière. Des puits fins sont principalement sensibles au confinement quantique et l'énergie d'émission augmente avec la teneur

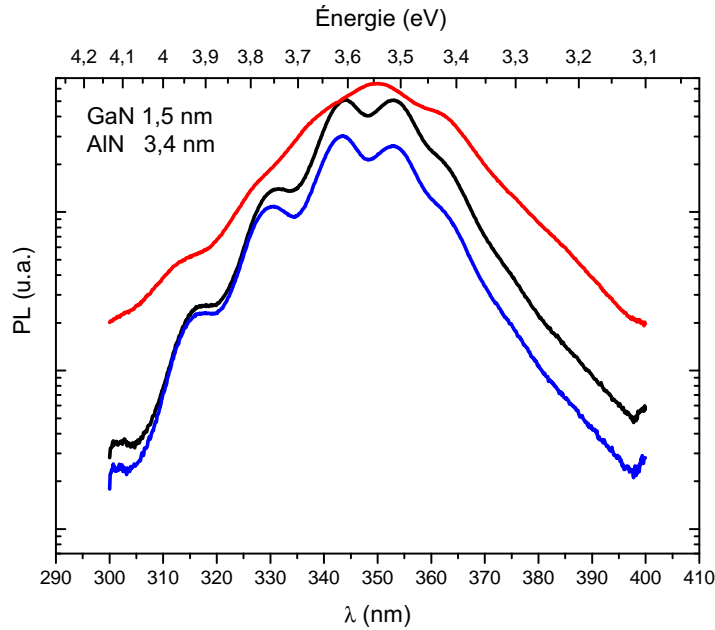


FIGURE 4.2 – Spectres de PL à 7 K en différents points de la surface du super-réseau^{N1388} de puits quantiques GaN/AlN.

en Al. Pour des puits épais, l'émission est décalée vers le rouge lorsque la teneur en Al augmente ; cela est dû à la présence d'un fort champ électrique dans la structure.¹

4.2.2 Barrières d'AlGa_{0,70}N à forte teneur en Al

Pour de fortes teneurs en Al dans la barrière, il est possible d'atteindre des énergies d'émission élevées, via l'utilisation de puits d'épaisseur sub-nanométrique. Ainsi, pour des barrières d' $\text{Al}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{N}$ de 3 nm, l'énergie d'émission varie de 4,55 eV pour des puits GaN d'épaisseur 4 MC, à 5,13 eV pour des puits de 1 MC. (croissances MOCVD)[SHH⁺00b] Toutefois, comme dans le cas de puits GaN/AlN, les efficacités d'émission sont plus faibles pour des puits de moins d'un nanomètre d'épaisseur.

Des mesures de PL ont été réalisées sur deux hétérostructures à multi-puits quantiques (20 périodes) GaN/ $\text{Al}_{0,70}\text{Ga}_{0,3}\text{N}$, comportant des puits quantiques d'épaisseurs 2 nm^{N1366} et 3 nm^{N1367} (figure 4.3). Les espaces d'AlGa_{0,70}N ($e = 7,35$ nm) ont été réalisés à basse température et avec un rapport de flux légèrement riche-N (afin d'éviter toute accumulation de Ga durant leur croissance). Les spectres de PL montrent une émission intense à environ 260 nm (dont la longueur d'onde varie suivant l'hétérostructure malgré le fait que les conditions de croissance soient identiques), liée aux barrières d'AlGa_{0,70}N. Une émission à environ 350 nm est *a priori* liée à l'émission des puits quantiques GaN, avec une énergie d'émission sous la bande interdite du GaN massif.

Néanmoins, on note que la position du pic de PL à environ 350 nm n'évolue pas comme attendu avec l'épaisseur des puits quantiques. Le puits quantique le plus fin devrait émettre à plus haute énergie que le puits le plus épais. L'émission à 350 nm est donc peut-être uniquement due à une bande

1. Ce champ électrique F est principalement lié à la polarisation des matériaux. Lorsque la teneur x en Al de la barrière augmente, alors l'intensité du champ électrique augmente linéairement avec x . Finalement, l'énergie d'émission est bien approximée par $E = E_g^{\text{GaN}} + E_{\text{confinement}} - eFL$. [GDD⁺99][NBL⁺05] e est la charge de l'électron et l'énergie de confinement est également proportionnelle à la teneur en Al de la barrière. Un raisonnement similaire peut être utilisé dans le cas d'hétérostructures AlGa_{0,70}N/AlN, cf. [TNL⁺06].

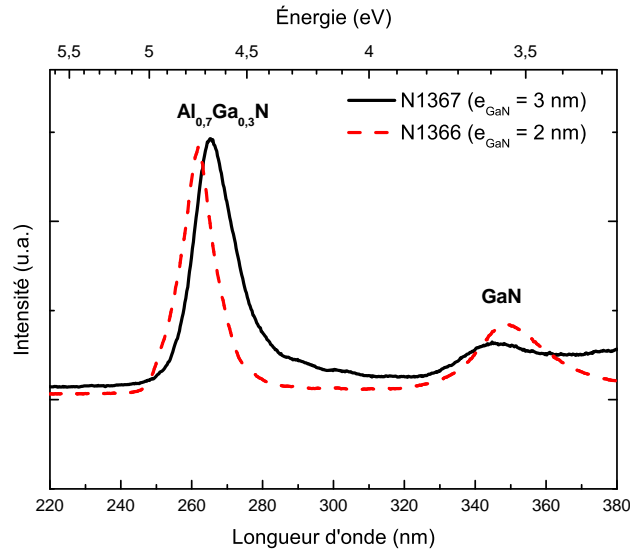


FIGURE 4.3 – Spectres de PL à 10 K pour deux super-réseaux GaN/Al_{0,7}Ga_{0,3}N comprenant des insertions GaN de 2 nm^{N1366} et 3 nm^{N1367}.

de défaut des barrières d'AlGaN. D'autre part, l'absence (ou la faible intensité) de luminescence des puits quantiques pourrait être alors liée à une forte localisation des excitons au sein des couches d'AlGaN.

4.3 Structure à puits quantiques AlGaN/AlN

Dans ce cas, la croissance d'AlN étant facile à contrôler (haute température de croissance et rapport de flux $\frac{\phi_{Al}}{\phi_N} > 1$), il devient possible d'étudier l'effet des conditions de croissance sur l'homogénéité du puits AlGaN. Il a été montré par Bhattacharyya *et al.* que les structures AlGaN/AlN permettent d'atteindre de fortes IQE. Ainsi, pour des puits quantiques Al_{0,7}Ga_{0,3}N 1 nm dans des barrières AlN 3 nm, il est possible d'obtenir des IQE allant de 5 à 50 % suivant les conditions de croissance en PA-MBE.[BMZ⁺09] Toutefois, ce type de structure est inadapté pour la réalisation de DEL UV-C, à cause des difficultés liées au dopage et donc à l'injection de porteurs pour des couches à forts taux d'Al. Une alternative à l'injection «classique», consiste à utiliser un faisceau électronique de forte énergie (de type MEB). En 2011, il a ainsi été réalisé une émission de lumière à 250 et 280 nm sous injection d'électrons. Dans ce cas, les puissances mesurées en sortie peuvent atteindre 100 mW, soit 2 ordres de grandeurs meilleur que pour des DEL avec injection par contacts des électrons et des trous.[OBK⁺10] Les structures utilisées par ces auteurs avaient des rendements d'émission (IQE) de 36 % à $\lambda = 240$ nm (puits Al_{0,79}Ga_{0,21}N 4,5 nm / AlN 15 nm), 50 % à $\lambda = 250$ nm et 80 % à $\lambda = 280$ nm (croissances MOCVD).[BFK10] Ce résultat est intéressant car dans ce cas il n'y a donc pas de problèmes de dopage ni d'optimisation de la structure afin de contrecarrer la différence de longueur de diffusion entre électrons et trous. Toutefois, pour que ce type de dispositif s'impose, il sera nécessaire d'avoir des canons à électrons de faibles dimensions et peu coûteux. Toujours en MOCVD, des IQE aux alentours de 60 % ont été mesurées pour des hétérostructures Al_xGa_{1-x}N 3nm/AlN nm (10 périodes) avec $x = 0,58$ ($\lambda = 230$ nm) et $x = 0,73$ ($\lambda = 250$ nm).[BYT⁺11]

Tahtamouni *et al.* ont montré que le maximum d'efficacité quantique était atteint pour une épaisseur de puits AlGaN de 2-2,5 nm. Les énergies d'émission étaient de 4,85 eV, 5 eV et 5,6 eV pour des puits d'épaisseurs respectives 3 nm, 2 nm et 1 nm (puits Al_{0,65}Ga_{0,35}N /barrières AlN 10 nm, croissances MOCVD).[TNL⁺06]

Période	$\frac{\phi_{III}}{\phi_N}$	T_S (°C)	λ_{PL} (nm)	IQE (%)	Réf.
$\text{Al}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{N}$ (0,5-0,75 nm)/ AlN (3 nm)	≈ 1 $\gg 1$	770	220 (RT) 250 (RT)	5 50 (IC)	[BMZ ⁺ 09]
$\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{N}$ (3 nm)/ $\text{Al}_{0,65}\text{Ga}_{0,35}\text{N}$ (3 nm)	≈ 1 > 1		290 (RT) 300 (RT), 285 & 295 (12 K)	15 32 (IC)	[LTKM11]
$\text{Al}_{0,40}\text{Ga}_{0,60}\text{N}$ (3 nm)/ $\text{Al}_{0,55}\text{Ga}_{0,45}\text{N}$ (7 nm)	1,5	700-720	306 (RT), 270 & 304 (10 K)		[JMS ⁺ 10]
$\text{Al}_{0,40}\text{Ga}_{0,60}\text{N}$ (3 nm)/ $\text{Al}_{0,49}\text{Ga}_{0,51}\text{N}$ (7 nm)			≈ 305 (RT & 10 K)		

TABLE 4.1 – Conditions de croissance PAMBE et propriétés de PL de super-réseaux $\text{AlGaN}/\text{Al}(\text{Ga})\text{N}$ favorisant ou non la création d'inhomogénéités de composition (IC).

Dans le cas de super-réseaux constitués par un ternaire (et en particulier lorsque celui-ci constitue le puits quantique et comporte une forte teneur en Al), l'efficacité quantique interne (ratio entre taux de recombinaison radiatifs et non-radiatifs) est donc lié aux propriétés intrinsèques du matériau et à la densité de défauts (impuretés, défauts ponctuels et interstitiels) mais aussi aux effets de la contrainte sur la structure de bande (effet Stark confiné quantique) et de localisation des porteurs. L'effet Stark confiné quantique est causé par la présence de forts champs électriques (polarisations spontanée et piézoélectriques) aux interfaces puits/barrières. La déformation de la structure de bande (puits quantiques «triangulaires») qui en découle provoque une séparation spatiale des électrons et des trous de part et d'autre du puits. Cette séparation diminue le recouvrement des fonctions d'onde et donc leur taux de recombinaison. Pour lutter contre cet effet, soit on diminue au maximum la différence de teneur en Al entre barrière et puits (mais même pour des différences de 5-10 %, le champ électrique demeure fort), soit on utilise des puits fins (en faible nombre) contraints sur les barrières. (À l'inverse, on s'attend à un plus fort effet de confinement quantique lorsque la différence de teneur en Al entre puits et barrières augmente. Cet effet est minoritaire tant que la différence de teneur en Al demeure suffisante pour assurer le confinement.)

Afin d'augmenter l'efficacité radiative (en diminuant l'effet des centres de recombinaison non-radiative), il est utile d'introduire de la localisation additionnelle au sein des puits quantiques (fluctuations de composition par exemple). En pratique, cela est possible (en MOCVD comme en MBE) en jouant avec les conditions de croissance (flux de métaux, température de croissance).

Le tableau 4.1 résume les conditions de croissance utilisées par deux groupes, en PA-MBE, de super-réseaux $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$, ainsi que leurs influences sur l'homogénéité des insertions d' AlGaN .

4.3.1 Influence de la température de croissance

Nous avons tout d'abord réalisé des hétérostructures $\text{Al}_{0,60}\text{Ga}_{0,40}\text{N}/\text{AlN}$ comportant 5 puits quantiques fins ($e = 1,5$ nm) dans une matrice AlN . Les croissances ont été réalisées à «haute» (N^{1113}) et «basse» (N^{1114}) températures afin de tenter d'apprécier l'effet de la température de croissance sur les propriétés de localisation des puits (figure 4.4). Nous avons donc supposé que cette différence de température de croissance n'aurait pas d'influence significative sur les propriétés des barrières d' AlN . La mesure de la température de croissance a été réalisée en mesurant le temps de désorption du Ga, après 10 s de dépôt. Le temps de désorption était de 3 s (N^{1113}) et 170-220 s (N^{1114}). (Le flux de Ga

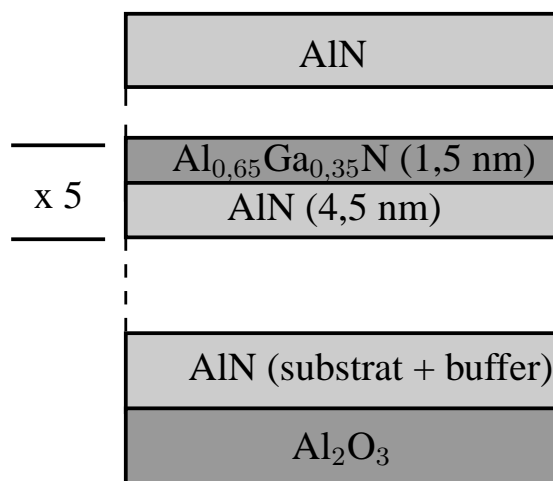


FIGURE 4.4 – Hétérostructures à puits quantiques AlGaN dans AlN (N1113 et N1114).

	période SL		Capping AlN	
	AlGaN	AlN	AlN	
	Teneur en Al (%)	épaisseur (nm)	épaisseur (nm)	épaisseur (nm)
Nominal	61	1,5	4,5	131,25
HRXRD	48,5	1,47	4,47	137

TABLE 4.2 – Structure du super-réseau AlGaN/AlN^{N1114} (en nominal et d’après la mesure HRXRD).

était de $0,2 \text{ MC.s}^{-1}$, le taux de couverture du Ga sur l’AlN étant pour simplification supposé constant quelque soit la température de dépôt.) Le doublement du temps de désorption correspond à une augmentation de température de $\Delta T_S \approx +20^\circ\text{C}$. La mesure des temps de désorption du Ga permet donc d’estimer une variation de température de croissance d’environ $100\text{-}120^\circ\text{C}$ entre ces deux croissances (740°C ^{N1113} et $\approx 630^\circ\text{C}$ ^{N1114}). Le rapport des flux était riche-Al pour les barrières d’AlN et à la stœchiométrie (voire légèrement riche N) pour les puits quantiques.

Les structures ont été mesurées en HRXRD et en PL à 193 nm (avec donc une excitation dans les barrières d’AlN).

HRXRD

Les mesures en HRXRD sur la raie symétrique 0002 ont permis de confirmer la structure des super-réseaux ainsi que la qualité cristallographique de ces derniers. La périodicité des super-réseaux a été mesurée à partir de balayages $2\theta - \omega$ sur la raie 0002. Le super-réseau ^{N1113} ne présente pas de façon nette de rebonds (pics satellites additionnels) de type super-réseau. En revanche, l’hétérostructure ^{N1114} présente des pics satellites (figure 4.5) et un ajustement à permis de déterminer la périodicité du super-réseau (cf. tableau 4.2).

Photoluminescence résolue en température

Les super-réseaux présentent des pics de PL centrés à 250 nm (^{N1113}) et 265 nm (^{N1114}), figure 4.6. La différence de longueur d’onde d’émission peut s’expliquer par une plus forte désorption du Ga à haute température (^{N1113}). On s’attend donc à ce que la teneur en Al des puits soit plus forte, entraînant un décalage vers le bleu de l’émission. Les spectres présentent également deux pics à 319 nm et 342 nm provenant du porte-échantillon en cuivre. Le super-réseau N1113 présente une série de rebonds (275, 285 et 295 nm) dont l’origine est indéterminée. Il est à noter que pour les deux

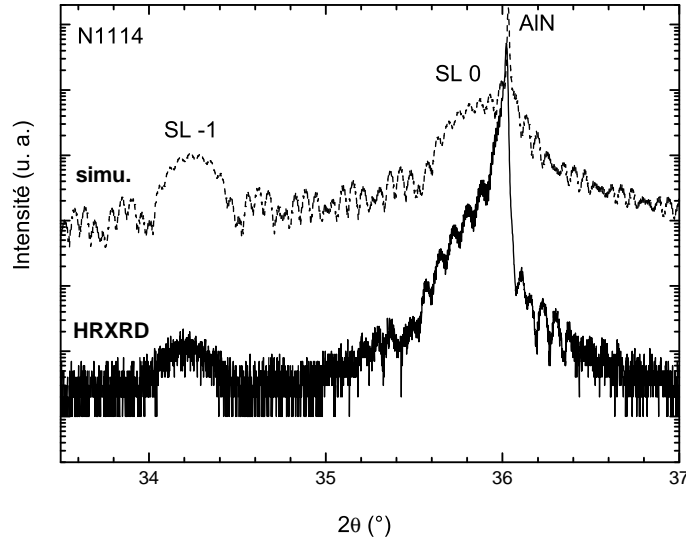


FIGURE 4.5 – Balayage $2\theta - \omega$ sur la réflexion 0002 de l'AlN (trait plein). La simulation de la mesure HRXRD à partir de la structure du super-réseau AlGa_N-AlN est présentée en traits pointillés.

Réf.	AlN	AlGa _N		ΔT_S (°C)
	t_{des} (s)	t_{des} (s)	e_{SQW} (nm)	
N1163	5	100	1,5	80-100
N1164		130	3	100-110
N1165	4	135	4,5	100-110

TABLE 4.3 – Températures de croissance (données en temps de désorption, et variation de température ΔT_S correspondante) pour une série de puits quantiques d'épaisseurs e_{SQW} Al_{0,65}Ga_{0,35}N dans AlN.

hétérostructures, la PL est peu intense quelque soit la température, obligeant des temps d'acquisition relativement longs (120 s). Toutefois, l'efficacité radiative est de 8,2 % (^{N1113}) et 35,5 % (^{N1114}). L'intensité de PL à 5 K étant plus forte pour le super-réseau ^{N1113}, cela implique principalement que les mécanismes non-radiatifs sont davantage présents à haute température de croissance. Les largeurs à mi-hauteur des pics sont de 339 meV (^{N1113}) et 250 meV (^{N1114}). Dans le cas d'un décalage de l'émission lié uniquement à une variation de la localisation au sein des puits quantiques, on s'attendrait à une tendance opposée pour les FWHM des pics de PL. On s'attendrait d'ailleurs à ce que les meilleurs efficacité quantiques soient plutôt obtenues à haute température de croissance, via la présence d'inhomogénéités de composition.

4.3.2 Puits quantique unique AlGa_N/AlN

Une série de puits quantiques uniques (SQW) a été réalisée afin d'étudier, séparément, les effets de la température de croissance et de l'épaisseur du puits quantique sur la luminescence. Le tableau 4.3 donne les caractéristiques de cette série d'échantillons (puits quantique unique AlGa_N dans AlN). Les changements de température de croissance ont nécessité des arrêts de croissance sous vide relativement prolongés, ceux-ci étant sans doute néfastes aux propriétés optiques à cause du possible dépôt d'impuretés. Tous les SQW ont été réalisés en condition légèrement riche-Ga et leur composition nominale est d'environ 65 %. Pour ces croissances, la température a également été calibrée via la mesure des temps de désorption d'une quantité fixée de Ga.

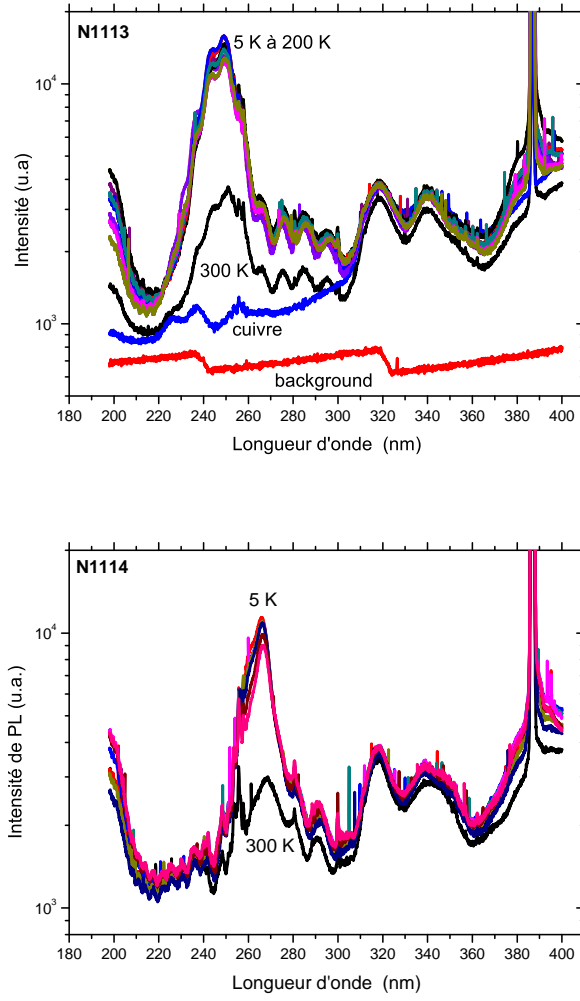


FIGURE 4.6 – PL ($\lambda_{exc} = 193$ nm) résolue en température pour les couches $N1113$ et $N1114$.

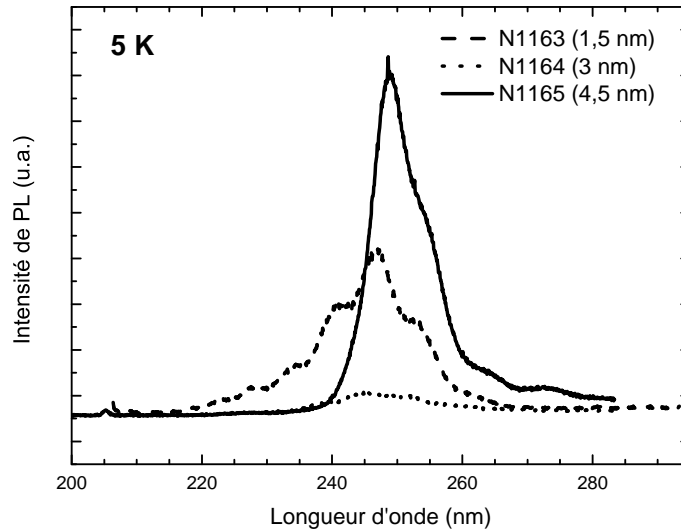


FIGURE 4.7 – PL ($\lambda_{exc} = 193$ nm) à $\lambda = 193$ nm pour les SQW d'épaisseurs 1,5 nm, 3 nm et 4,5 nm, réalisés à basse température.

Ces structures ont été mesurées en PL à 5 K (figure 4.7), avec une excitation à $\lambda = 193$ nm. Les deux premiers SQW présentent un pic de PL peu intense à $\lambda \approx 247$ nm, et le puits le plus épais émet à $\lambda \approx 250$ nm. L'émission de ce dernier puits quantique est nettement plus intense que pour les puits plus fins. La largeur à mi-hauteur du pic de PL de ce pic est remarquablement peu élevée (209 meV), ce qui semble indiquer un faible degré de localisation.

On note que la longueur d'onde d'émission ne dépend pas ou peu (en particulier pour les deux puits les plus fins) de l'épaisseur du puits quantique. Ce comportement n'est pas celui attendu lorsque la largeur des puits diminue (diminution de la longueur d'onde d'émission et augmentation de l'intensité de PL). Il est donc probable que la luminescence des puits fins soit influencée par un phénomène annexe, sans doute lié à la contamination des interfaces entre AlN et AlGaInN au cours de la croissance.

4.4 Structure à puits quantiques AlGaInN/AlGaInN

Ces structures sont usuelles pour la réalisation de DEL UV-C, notamment par CVD. Généralement, il est choisi d'utiliser des puits quantiques de faibles épaisseurs, avec des différences de teneur en Al entre puits et barrières de 5 à 10 %. Des IQE élevées ont également été rapportées avec ce type de structures : 70 % pour une structure à 5 puits quantiques $\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,65}\text{N}$ 2,5 nm / barrières $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ 11 nm (MOCVD sur AlN/ Al_2O_3 , $\lambda = 285$ nm).[SYS⁺09]

4.4.1 Propriétés optiques de puits quantiques AlGaInN dans AlGaInN

Lorsque le nombre d'insertions est faible (voir limité à un seul puits quantique), il peut être délicat d'assigner les pics d'émission de PL. En effet, dans ce cas, l'émission du puits peut être marginale vis-à-vis de celle de la barrière (dont la luminescence peut présenter plusieurs pics). De plus, les structures AlGaInN présentant souvent un fort Stokes-shift, l'émission de la matrice peut être éloignée de celle du matériau massif parfaitement homogène et donc être proche de celle prédite pour le puits. L'observation de deux pics de photoluminescence n'est pas non plus signe que l'on observe un pic dû à l'émission de la barrière et l'autre dû au puits. Ce double pic peut être en réalité lié à la création de défauts à l'interface puits/barrière, pouvant être aussi simple que des fluctuations d'épaisseur. Enfin,

		SQW		$\frac{\phi_{III}}{\phi_N}$	barrières	
		riche-Ga	riche-N		riche-Ga	riche-N
T_s	SQW	HT	N1074 N1075 N1087			
		BT	N1073	N1080		
	barrières	HT			N1074 N1087	
		BT			N1073 N1075	N1080

TABLE 4.4 – Tableau synoptique des conditions de croissance de la série de puits quantiques uniques AlGaN dans une matrice d'AlGaN.

la position de ce pic peut être décalée à cause d'une inhomogénéité de l'alliage, produisant un Stokes-shift similaire à celui d'une couche épaisse.

Puits quantique unique AlGaN/AlGaN

Étude de l'influence de la température de croissance et de la stœchiométrie Une série d'hétérostructures comprenant un puits quantique unique (SQW) d'épaisseur constante (environ 1,5 nm) $Al_{0,60}Ga_{0,40}N$ dans une matrice d' $Al_{0,70}Ga_{0,30}N$ a été réalisée. L'effet de deux paramètres de croissance sur les propriétés optiques a été exploré : la température de croissance (à haute, HT, ou basse, BT, températures) et le rapport de flux $\frac{\phi_{III}}{\phi_N}$ (riche-Ga ou riche-N). Le tableau croisé 4.4 présente l'ensemble des échantillons de la série.

Les spectres de PL à 5 K (excitation à $\lambda = 193$ nm) correspondant sont présentés figure 4.8. Le pic de forte intensité à environ 260 nm est attribué à l'émission de la barrière d'AlGaN. Il est à noter que dans tous les cas, le pic de forte intensité est principalement dû à l'émission de la barrière et non du puits quantique unique. Plusieurs hypothèses peuvent être faites pour expliquer la faible efficacité radiative du puits quantique : le nombre d'insertion limité à une seule, la possible relativement forte efficacité radiative de la barrière pour certaines conditions de croissance, le faible écart de composition entre SQW et barrière (environ 10 %) ou encore un mauvais transfert entre puits et barrière lié à la présence de défauts ou d'impuretés à l'interface. Notons enfin que le rapport de quantité de matière entre puits et barrière est faible, aux alentours de $3 \cdot 10^{-3}$, ce qui peut expliquer la très faible luminescence du puits quantique.

Afin de tenter d'identifier l'émission du puits quantique, nous avons réalisé deux hétérostructures à SQW comprenant l'une un puits quantique d'épaisseur $e = 1,5$ nm et l'autre un puits quantique $e = 3$ nm. Les croissances ont été réalisées à une température de substrat intermédiaire ($710^\circ C < T_s < 740^\circ C$). Pour le puits le plus fin, le spectre de PL (fig. 4.9) présente deux pics (l'un à 265 nm et le second à 235 nm). Le pic à 235 nm est attribué à l'émission de la barrière AlGaN. Pour le puits plus épais, le spectre de PL ne présente plus qu'un seul pic de luminescence à 241 nm, dû à l'émission de la barrière.

Il en découle que pour toute la série d'hétérostructures présentées tableau 4.4, aucune hétérostructure ne présente clairement un pic de luminescence (à 5K) caractéristique du puits quantique unique AlGaN. Tous les pics de PL, attribués à l'AlGaN de la barrière, présentent un épaulement ou un pic secondaire très peu intense à haute énergie. On note que les pics de PL les plus fins sont obtenus pour des barrières réalisées à basse température de croissance (N^{1073} et N^{1075}). Cela est en accord avec les résultats présentés chapitre 2. L'intensité de ces pics est d'autre part environ 5 fois plus intense que

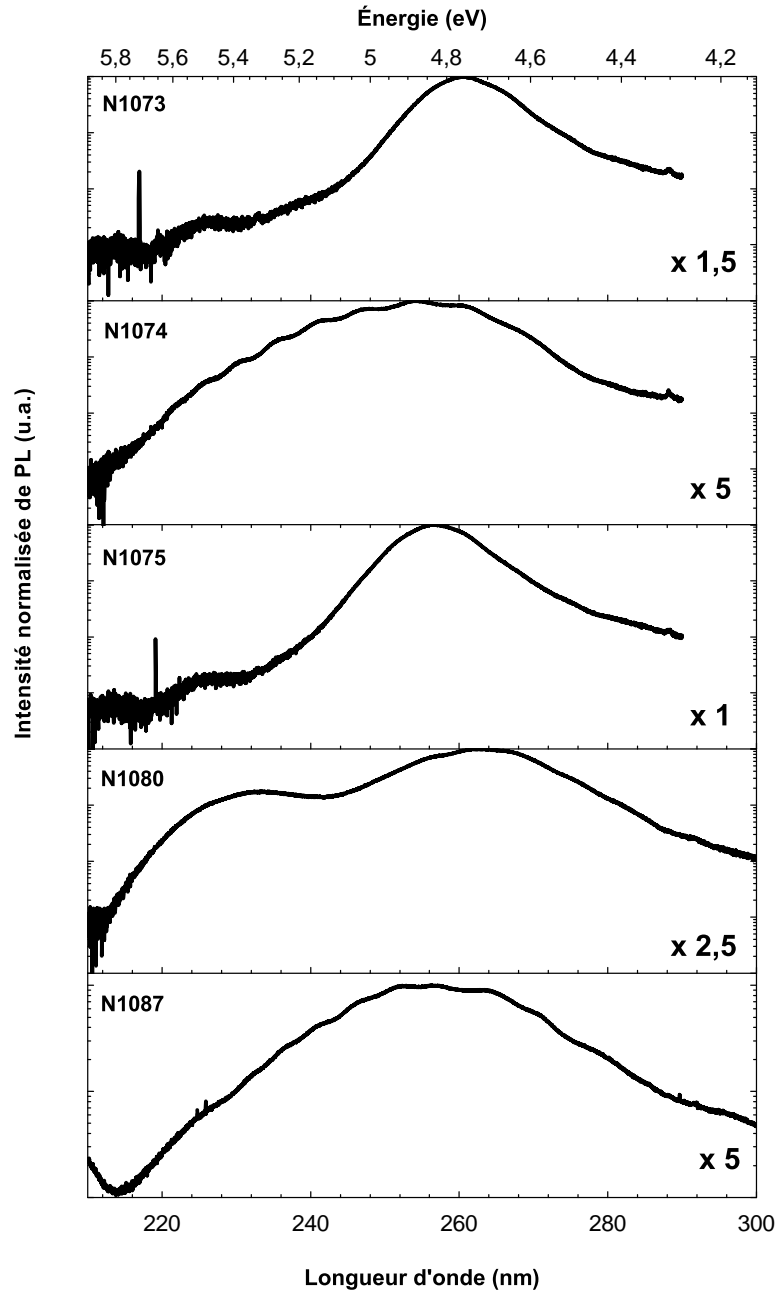


FIGURE 4.8 – PL à 5 K ($\lambda = 193$ nm) de la série d'hétérostructures SQW AlGaIn dans AlGaIn décrites tableau 4.4.

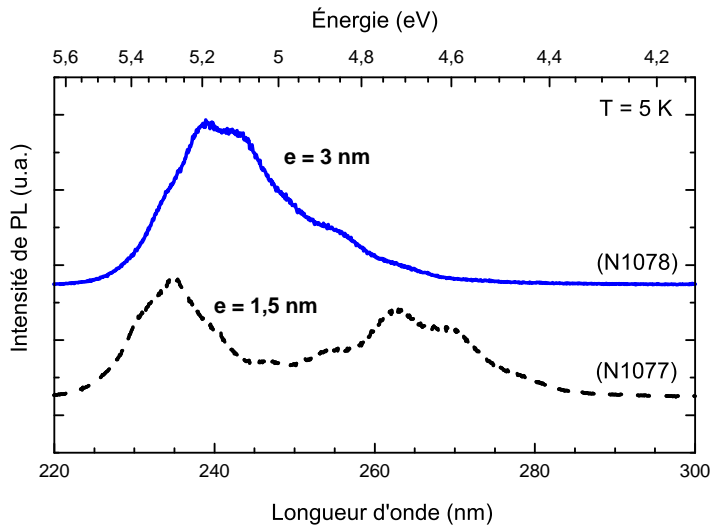


FIGURE 4.9 – PL à 5 K ($\lambda = 193$ nm) pour deux puits quantiques uniques AlGa_{0,30}N/AlGa_{0,70}N d'épaisseur 1,5 nm et 3 nm.

	barrières	puits quantique
épaisseur (nm)	105	2
ϕ_{Al} (MC.s ⁻¹)	0,17	0,07
ϕ_{Ga} (MC.s ⁻¹)	0,06	0,18
$\frac{\phi_{Al} + \phi_{Ga}}{\phi_N}$	0,92	1
teneur nominale en Al (%)	74	30

TABLE 4.5 – Paramètres de croissance pour l'hétérostructure N1369.

pour les barrières réalisées à haute température (^{N1074} et ^{N1087}), ce qui semble indiquer un plus fort taux de recombinaisons radiatives pour les couches basse T. Une hypothèse possible pour l'absence de luminescence de puits quantiques uniques et/ou fins serait que, ceux-ci étant fortement contraints, leur teneur en Al est plus forte qu'attendue (à cause d'un déficit d'incorporation en Ga). Cela pourrait expliquer pourquoi on observe néanmoins de la luminescence pour un puits quantique Al_{0,30}Ga_{0,70}N dans Al_{0,70}Ga_{0,30}N (réalisé sans arrêts de croissance aux interfaces, $T_S = 685$ °C, tableau 4.5). Dans ce cas, malgré la sous-incorporation du Ga, la teneur en Al au sein du puits quantique serait suffisamment faible pour assurer de la localisation au sein de ce dernier. La figure 4.10 présente le spectre de PL d'un tel échantillon (N1369) pour lequel on observe la présence d'un pic de faible intensité à $\lambda = 300$ nm relatif à la luminescence du puits quantique.

Influence de l'épaisseur du puits pour des croissances à basse température, $\frac{\phi_{III}}{\phi_N} = 1$ (barrière),

$\frac{\phi_{III}}{\phi_N} = 1 = 0,9$ (puits) Deux hétérostructures AlGa_{0,30}N/AlGa_{0,70}N contenant un unique puits quantique Al_{0,50}Ga_{0,50}N dans une matrice d'Al_{0,70}Ga_{0,30}N ont été réalisées (structures ^{N1289} et ^{N1290}). Le tableau 4.6 résume les conditions de croissances utilisées pour ces deux couches (depuis le substrat AlN/Al₂O₃ vers le sommet de la structure). L'épaisseur des puits quantiques est d'environ (à ± 1 MC) 3 nm (^{N1289}) et 6 nm (^{N1290}). Les deux structures ont été réalisées avec un rapports de flux $\frac{\phi_{Al} + \phi_{Ga}}{\phi_N}$ de 1 pour les barrières et légèrement riche-N pour les puits, sans arrêt de croissance à l'inter-

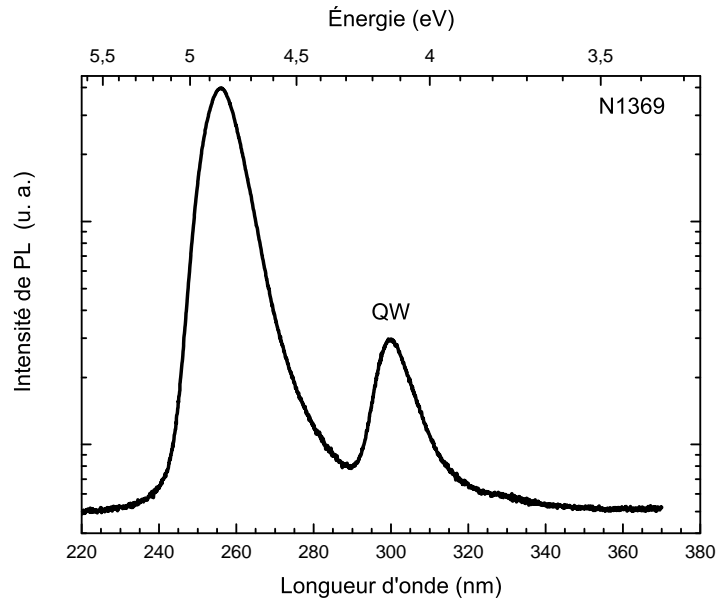


FIGURE 4.10 – PL à 5 K ($\lambda = 193$ nm) pour un puits quantique unique $\text{Al}_{0,30}\text{Ga}_{0,70}\text{N}/\text{Al}_{0,70}\text{Ga}_{0,30}\text{N}$ d'épaisseur 2 nm ^{N1369}.

face puits/barrière. La température de croissance étant faible, on s'attend donc à ce que les barrières présentent une forte homogénéité à petite échelle.

Les spectres de PL à 5 K pour les hétérostructures N1289 et N1290 sont présentés figure 4.11. Les deux spectres présentent un double pic. Le pic à haute énergie (4,6-4,7 eV) est sans doute lié à l'émission de la barrière AlGaN 70 % tandis que les pics à 4,04 eV ^{N1289} et 4,32 eV ^{N1290} peuvent provenir de l'émission du puits quantique unique. Une couche épaisse d' AlGaN 50 % émettant aux alentours de 4,4 eV, l'émission de PL du puits épais N1290 semble similaire à celui d'une couche épaisse de même composition. Pour le puits de 3 nm d'épaisseur, l'énergie de PL correspondrait plutôt à un puits 3 nm d' $\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,65}\text{N}$. Cette forte disparité ne s'explique pas par les conditions de croissance utilisées, puisque celles-ci sont exactement les mêmes entre les deux couches. Néanmoins, il semblerait que le fait de réaliser l'hétérostructure avec des conditions de croissance « optimisées » (ratio de flux et température de croissance, ainsi que sans arrêt de croissance) permet d'obtenir de la luminescence des insertions uniques AlGaN dans une matrice d' AlGaN .

Super-réseaux de puits quantiques $\text{AlGa}\text{N}/\text{AlGa}\text{N}$

Deux hétérostructures comportant 3 insertions (d'épaisseur 6 nm) d' $\text{Al}_{0,55}\text{Ga}_{0,45}\text{N}$ dans $\text{Al}_{0,70}\text{Ga}_{0,30}\text{N}$ ont également été réalisées sans arrêts de croissance (^{N1347} et ^{N1348}). La période du super-réseau (mesurée par HRXRD sur le super-réseau ^{N1347}) est de $(16,5 \pm 1,5)$ nm. Le tableau 4.7 présente les conditions de croissance utilisées pour ces deux structures. La photoluminescence à 5 K de l'hétérostructure basse température de croissance ^{N1347} présente un doublet de pic, le pic peu intense, à basse énergie (4,28 eV, 290 nm), étant attribué à l'émission des insertions (figure 4.12) ; le pic le plus intense à 4,64 eV-267 nm est relatif aux barrières. Lorsque la croissance est réalisée à haute température, un pic unique est observé. Ce pic présente plusieurs composantes et couvre la gamme 265-285 nm : il est donc probable qu'il englobe à la fois l'émission des barrières et des puits quantiques.

Il semble donc que réaliser les croissances à basse température conduit à l'obtention de pics fins pour les puits quantiques. Pour nous en assurer, nous avons réalisé un super-réseau $\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{N} / \text{Al}_{0,70}\text{Ga}_{0,30}\text{N}$ ^{N1300} comportant 50 périodes avec des puits fins d'1,5 nm, à basse température (680 °C), tableau 4.8. La période du super-réseau était de 7,3 nm (en nominal, mesurée à 8,4 nm en DRX).

	N1289	N1290
température de croissance (°C)	670	677
barrière AlGaN 1		
épaisseur (nm)	83	69
composition nominale en Al (%)	70	
ϕ_{Al} (MC.s ⁻¹)	0,15	
ϕ_{Ga} (MC.s ⁻¹)	0,07	
$\frac{\phi_{Al}+\phi_{Ga}}{\phi_N}$	1	
puits AlGaN		
épaisseur (nm)	3	6
composition nominale en Al (%)	50	
ϕ_{Al} (MC.s ⁻¹)	0,1	
ϕ_{Ga} (MC.s ⁻¹)	0,1	
$\frac{\phi_{Al}+\phi_{Ga}}{\phi_N}$	0,9	
barrière AlGaN 2		
épaisseur (nm)	105	38
composition nominale en Al (%)		
ϕ_{Al} (MC.s ⁻¹)	idem barrière 1	
ϕ_{Ga} (MC.s ⁻¹)		
$\frac{\phi_{Al}+\phi_{Ga}}{\phi_N}$		

TABLE 4.6 – Conditions de croissance des hétérostructures N1289 et N1290, puits quantiques uniques AlGaN dans AlGaN.

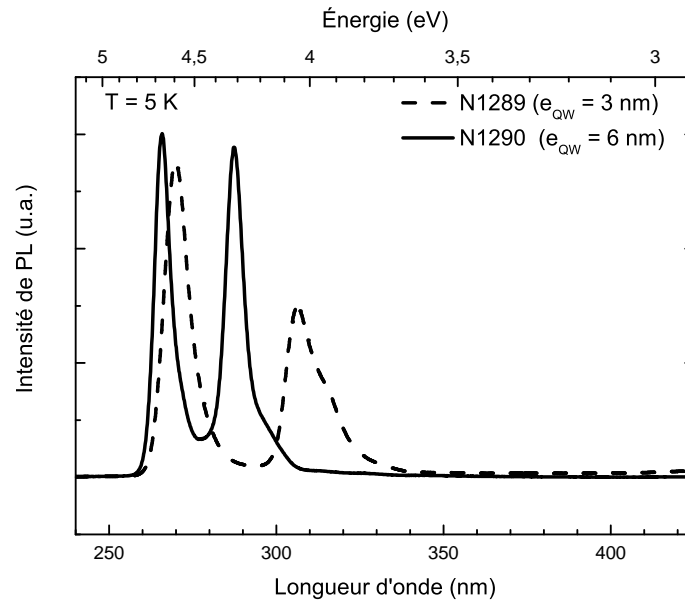


FIGURE 4.11 – PL à 5 K pour deux puits quantiques uniques AlGaN/AlGaN d'épaisseur 3 nm^{N1289} et 6 nm^{N1290}.

Réf.	N1347	N1348
T_S (°C)	640	760
Puits		
ϕ_{Al} (MC.s ⁻¹)	0,1	
ϕ_{Ga} (MC.s ⁻¹)	0,1	
$\frac{\phi_{III}}{\phi_N}$	≈ 1	
$\frac{\phi_{Al}}{\phi_N}$	0,5	
Barrières		
ϕ_{Al} (MC.s ⁻¹)	0,15	
ϕ_{Ga} (MC.s ⁻¹)	0,06	
$\frac{\phi_{III}}{\phi_N}$	≈ 1	
$\frac{\phi_{Al}}{\phi_N}$	0,75	

TABLE 4.7 – Conditions de croissance pour les hétérostructures N1347 et N1348.

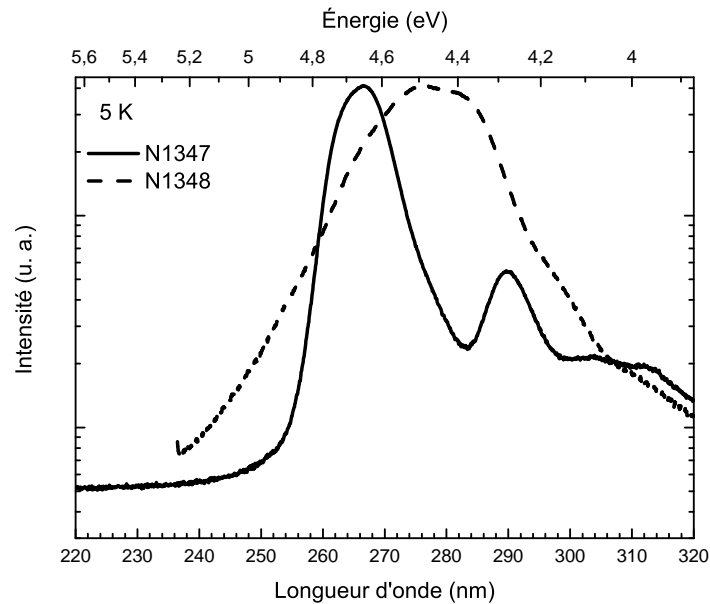


FIGURE 4.12 – PL à 5 K ($\lambda = 193$ nm) pour les hétérostructures AlGaIn/AlGaIn N1347 et N1348.

Réf.	N1300
T_S (°C)	680
Puits	
ϕ_{Al} (MC.s ⁻¹)	0,12
ϕ_{Ga} (MC.s ⁻¹)	0,14
$\frac{\phi_{III}}{\phi_N}$	1,04
$\frac{\phi_{Al}}{\phi_N}$	0,48
Barrières	
ϕ_{Al} (MC.s ⁻¹)	0,16
ϕ_{Ga} (MC.s ⁻¹)	0,12
$\frac{\phi_{III}}{\phi_N}$	1,1
$\frac{\phi_{Al}}{\phi_N}$	0,64

TABLE 4.8 – Conditions de croissance pour le super-réseau AlGaIn/AlGaIn N1300.

La figure 4.13 présente la PL à 5 K et 300 K du super-réseau N1300. On constate que le pic le plus intense est désormais le pic à basse énergie (4,5 eV) correspondant à l'émission des puits quantiques. L'efficacité quantique interne est d'environ 1,8 %, ce qui est faible mais peut-être partiellement attribué à la faible épaisseur des puits quantiques.

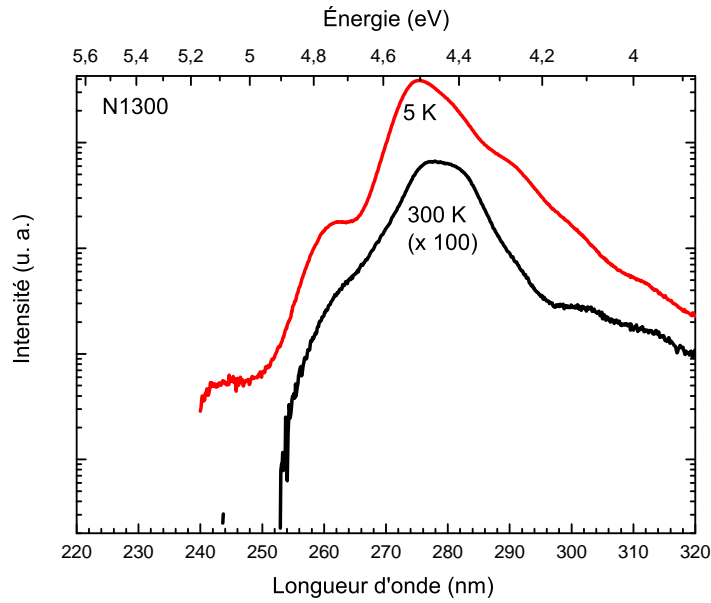
4.4.2 Conclusion

Nous avons appliqué les conditions de croissances PA-MBE «optimisées» pour l'AlGaIn (basses températures de croissance, $\frac{\phi_{III}}{\phi_N} \approx 1$) à la réalisation de super-réseaux AlGaIn/AlGaIn. Toutefois, lorsque le nombre de puits quantiques est faible, la photoluminescence est largement dominée par l'émission de lumière provenant de la barrière. Pour la réalisation d'un dispositif de DEL, l'utilisation d'un grand nombre de puits quantiques n'est pas une solution adaptée (en particulier à cause des fortes différences de longueurs de diffusion entre électrons et trous). En PA-MBE, il semble donc raisonnable de se passer de puits quantiques pour la zone active, en jouant uniquement sur la maîtrise de la localisation des porteurs (*via* les conditions de croissance) au sein de couches épaisses d'AlGaIn. Une autre piste est de remplacer ces couches épaisses d'AlGaIn par des super-réseaux courtes périodes Al(Ga)N/GaN.

4.5 Alliages digitaux GaN/AlN

Les propriétés de puits quantiques GaN dans AlN ont été intensivement étudiées que se soit vis-à-vis de leurs propriétés optiques ou structurales.[KGBA⁺08]

Une forme particulière des super-réseaux GaN/AlN est la réalisation de périodes de très faibles épaisseurs (typiquement quelques monocouches atomiques). Dans ce cas, on s'attend à ce que l'exciton ne soit plus localisé dans le puits puisque son rayon de Bohr est supérieur à l'épaisseur du puits. L'exciton peut alors explorer le super-réseau et n'est plus sensible au puits de potentiel entre GaN et AlN. Ce dernier point peut être facilité par l'utilisation d'une barrière d'AlGaIn. L'utilisation de deux binaires GaN et AlN permet toutefois de complètement supprimer d'éventuels effets de localisation liés à des inhomogénéités d'alliage. Pour ces hétérostructures où puits et barrières sont épais de quelques monocouches, on parle alors de pseudo-alliage, d'alliage digital ou encore de super-réseau courte période. On rencontre également parfois la dénomination de composés quasi-ternaires. Il est également possible de réaliser des hétérostructures à puits quantiques AlGaIn/AlGaIn en menant


 FIGURE 4.13 – PL à 5 K ($\lambda = 244$ nm) pour le super-réseau AlGaIn N1300.

toute la croissance par cette méthode. Dans ce dernier cas, les puits quantiques eux-mêmes peuvent être constitués d'un alliage digital. Via la réalisation d'alliages digitaux GaN/AlN, il est possible de couvrir une vaste plage de compositions en Al. Par exemple, il a été montré en MOCVD que la plage de composition de l'alliage d'AlGaIn peut aller de 0,1 à 0,9, en ajustant uniquement l'épaisseur d'AlN.[RK11] Afin de différencier les alliages digitaux de super-réseaux plus classiques GaN/AlN, la notation $(\text{GaN})_n(\text{AlN})_m$ est fréquemment rencontrée, avec n et m en nombre de monocouches. L'utilisation de tels super-réseaux à courte période est ainsi fortement répandue pour améliorer l'homogénéité d'alliages d'InGaIn et AlGaIn utilisés pour la réalisation de dispositifs (DELs, HEMT, diodes lasers ...).[LSTU11] Il est ainsi possible d'envisager la réalisation de zones actives de diodes électroluminescentes réalisées grâce à des alliages digitaux AlGaIn. Cette technique est néanmoins peu utilisée dans le cas de croissances MBE, on citera néanmoins les réalisations de Jmerik *et al.* avec des DEL constituées de puits quantiques AlGaIn digitaux²[JSM⁺09] ou de Nikishin *et al.* avec une zone active et des zones dopées n et p consistant en couches fines d'AlGaIn digital³. [NHT05]

4.5.1 Choix des épaisseurs de GaN et d'AlN déposées

Pour des épaisseurs de GaN et d'AlN suffisamment fines, il est admis que la teneur en Al de l'alliage digital d'AlGaIn est donnée par le rapport $\frac{m}{n+m}$. Toutefois, pour de si faibles épaisseurs, il est également important de tenir compte des fluctuations d'épaisseur de l'ordre de ± 1 monocouche atomique. Un autre problème potentiel peut venir d'un mélange Al-Ga à l'interface («intermixing»). Ce dernier est toutefois a priori limité à une monocouche. On peut donc tenir pour acquis que l'intermixing est de toute façon inférieur aux fluctuations d'épaisseur déposée.

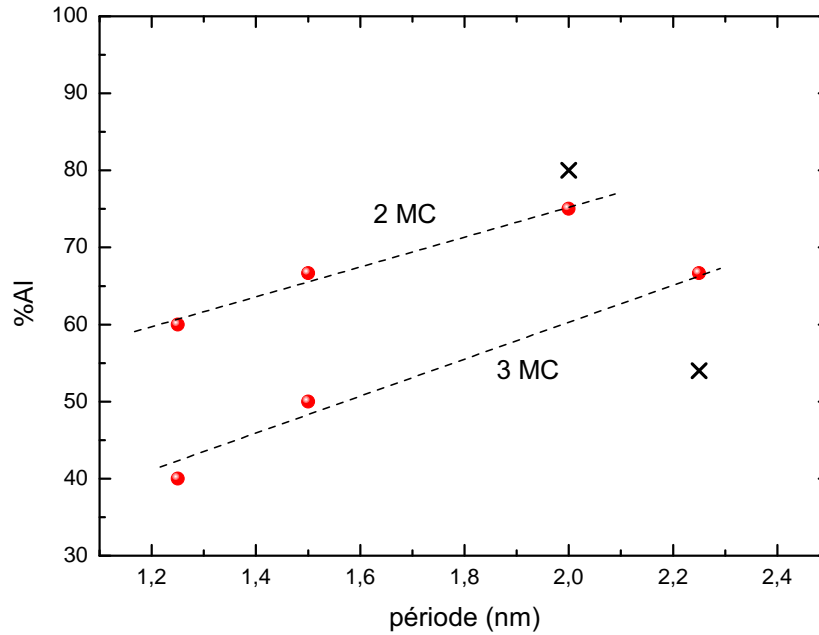
Le tableau 4.9 est une compilation des différentes périodes utilisées pour des alliages digitaux avec plus de 50 % d'Al.

On peut considérer, sans rentrer dans le détail des calculs de structures de bande, que l'épaisseur des périodes est suffisamment fine pour que la teneur en Al de l'AlGaIn digital soit simplement donnée par le rapports des épaisseurs $\frac{e_{\text{AlN}}}{e_{\text{AlN}} + e_{\text{GaN}}}$.

2. Puits quantiques $\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{N}$ 3 nm constitué d'une alternance $\text{Al}_{0,55}\text{Ga}_{0,45}\text{N}$ 1,5 MC/GaN 0,6 MC par PA-MBE. L'épaisseur du dépôt GaN est inférieure à la monocouche atomique.

3. alliages $\text{Al}_{0,72}\text{Ga}_{0,28}\text{N}$ réalisés par l'empilement de périodes $(\text{Al}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{N} 2 \text{ MC})/(\text{AlN} 4 \text{ MC})$ par NH_3 -MBE.

Compo. mesurée	(AlN) _n	(GaN) _m	$\frac{n}{n+m}$	Méthode de croissance	Réf.
Al _{0,6} Ga _{0,4} N	4	4	0,5	MOCVD	[RK11]
Al _{0,7} Ga _{0,3} N	8	4	0,66		
Al _{0,5} Ga _{0,5} N	3	2	0,6	ALE	[KKO ⁺ 93]
Al _{0,75} Ga _{0,25} N	3	1	0,75	MOCVD	[MCD ⁺ 96]

TABLE 4.9 – Structures et compositions mesurées pour des alliages digitaux (AlN)_n(GaN)_m.FIGURE 4.14 – Teneur en Al calculée d’un alliage digital GaN/AlN pour deux épaisseurs de puits (2 et 3 monocouches), en fonction de l’épaisseur d’une période. Les croix correspondent aux valeurs expérimentales tirées de [KKO⁺93] (puits GaN de 2 et 3 MC dans 6 MC d’AlN).

On peut aisément constater que l’on peut donc jouer sur deux paramètres pour ajuster l’énergie de bande interdite de l’AlGa_{0,5}N :

- l’épaisseur du puits GaN,
- la période du super-réseau c’est à dire l’épaisseur puits + barrière.

Comme noté par Nikishin *et al.* dans le cas d’alliages digitaux AlGa_{0,5}N/AlN, il y a donc accès à un réglage «fin» et à un réglage «grossier» de la teneur en Al.[NKC⁺03] [NHT05] Ainsi, à période constante, ajouter une monocouche au puits aura davantage d’effet qu’ôter une monocouche à la période, à épaisseur de puits constante. Une illustration en est donnée figure 4.14.

La diminution du gap, à épaisseur de puits constante, avec la période du super-réseau peut s’expliquer par un accroissement de la probabilité d’effet tunnel à travers les barrières d’AlN.[SPY⁺90]

4.5.2 Choix des conditions de croissance

La croissance de couches bidimensionnelles GaN (AlN) par PA-MBE est facilitée par la présence d’un film de Ga (Al) en surface. Il est également possible d’utiliser un excès de Ga durant la croissance tant du GaN que de l’AlN. Dans ce cas, un avantage annexe est qu’il n’y a pas besoin d’inter-

Réf.	T_s (°C)	GaN (s)	AlN (s)	arrêt sous N (s)	nombre de périodes
N1242	750	5	10	5	180
N1257	810	10	10	5	300
N1258	770	10	10	5	300
N1262	760	13	7	10	300
N1263	740	13	10 s Al, 15 s N		200
N1313	650	15 s Ga, 7 s N	8 s Al, 7 s N		100
N1314	650	20 s Ga, 8 s N	8 s Al, 8 s N		100
N1383	745	15	10	10	200
N1384	idem N1383 mais Ga surfactant durant l'AlN				100
N1385	742	15	15	20	100
N1386	750	15	10	20	100
N1398	749	10	10	20	100
N1399	748	5	10	20	100
N1400	742	10	15	25	100

TABLE 4.10 – Conditions de croissance des alliages digitaux GaN/AlN réalisés. Les épaisseurs déposées de GaN et d'AlN sont données en temps de dépôt. Une période correspond à une double couche GaN + AlN. Toutes les croissances ont été menées en conditions riche-métal (ratio des flux III/N > 1).

ruption de croissance. Cela permet d'éviter l'éventuelle incorporation d'impuretés durant les arrêts de croissance. Ces deux approches ont été étudiées en détail par Kandaswamy *et al.* et l'influence des conditions de croissance sur les propriétés structurales et optiques a en particulier été mis en lumière. Ces deux approches conduisent à des surfaces lisses (rugosités inférieures au nanomètre) avec des interfaces AlN/GaN abruptes et des qualité cristallographiques similaires. Concernant les propriétés optiques, il semblerait qu'une croissance sans interruptions (*i. e.* avec excès de Ga pour l'AlN et le GaN) permet de minimiser l'intensité de la bande de défauts.[KGBA⁺08]

Il est à souligner que les températures optimales de croissance pour le GaN et l'AlN sont *a priori* très différentes. De plus, il a été établi que le régime avec une bicouche stable de Ga n'existe qu'à des températures supérieures à 700°C, mais toutefois inférieures aux températures usuelles de croissance de l'AlN (750-800 °C).

4.5.3 Études optiques et structurales

Le tableau 4.10 présente les conditions de croissance des alliages digitaux réalisés. Les teneurs en Al visées étaient comprises entre 50 et 70 %, en fonction de l'échantillon. De telle valeurs ont été choisies afin de pouvoir utiliser ultérieurement ces alliages pour la réalisation de DEL UV-C.

Suivi *in situ* de l'état de contrainte et de la morphologie par RHEED

La figure 4.15 présente l'évolution de l'intensité du diagramme RHEED durant la croissance de l'échantillon^{N1242}. La courbe moyenne (sur 1000 points) en rouge montre que le super-réseau met sans doute plusieurs dizaines de périodes avant d'atteindre un équilibre. Ainsi, jusqu'au temps $t = 790$ s, l'intensité croît fortement avant de décroître ensuite progressivement. Cette augmentation d'intensité correspond au dépôt d'environ 39 périodes. Si l'on considère maintenant l'évolution du paramètre de maille dans le plan du super-réseau, le nombre de périodes nécessaire pour atteindre cet équilibre est encore plus important. La figure 4.16 présente la variation du paramètre de maille pour le même échantillon (le zéro correspond au paramètre de maille de l'AlN, considéré comme relaxé). Cette va-

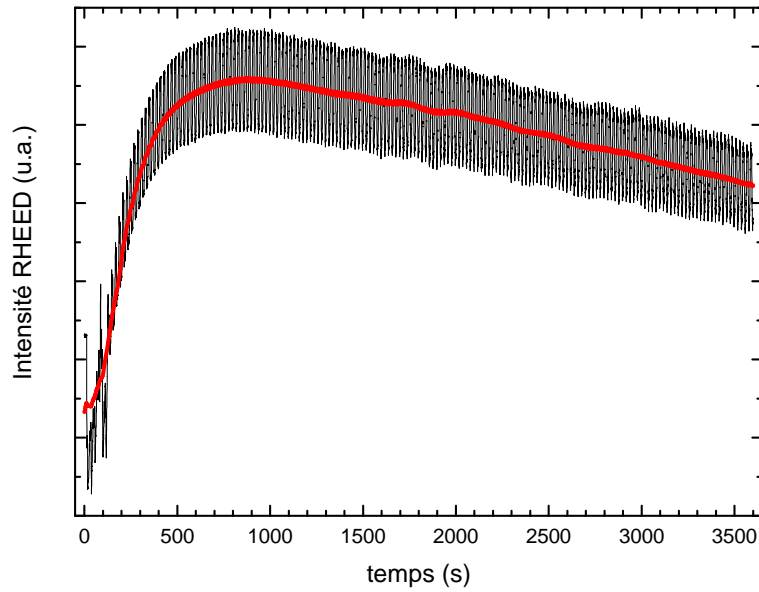


FIGURE 4.15 – Intensité RHEED (en rouge, moyenne sur 1000 points) durant la croissance de l'échantillon^{N1242}. Les 15 premières secondes correspondent à une référence prise sur la couche tampon AlN.

riation est mesurée en suivant l'écart e entre tiges de diffraction du diagramme RHEED, l'écart entre ces tiges étant inversement proportionnel au paramètre de maille. Le RHEED étant une technique sensible à l'extrême surface du matériau, le suivi de la distance entre tiges permet de connaître l'évolution de la contrainte dans le plan pour la surface du matériau au cours du dépôt. La référence est prise en mesurant l'écart e_{AlN} entre tiges pour l'AlN, avant dépôt du super-réseau.

La variation de paramètre de maille dans le plan est donc donnée par $\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{couche} - a_{AlN}}{a_{AlN}} = \frac{e_{AlN} - e_{couche}}{e_{couche}}$. Pour l'échantillon^{N1242}, il y a d'abord une relaxation rapide du paramètre de maille «moyen» durant les quatorze premières périodes déposées ($\frac{\Delta a}{a} \approx 0,42\%$). Le paramètre de maille «moyen» décroît ensuite lentement, jusqu'à se stabiliser au alentours de $+0,17\%$ après 2500-3000 s de dépôt, soit 125-150 périodes.

Ce comportement (forte relaxation du paramètre de maille lors du dépôt des premières période, puis retour progressif à un paramètre de maille «moyen» proche de l'AlN) avait déjà été observé par Kandaswamy *et al.* lors de la croissance de super-réseaux courtes périodes GaN 1,5 nm/AlN 3 nm sur substrat **GaN** (PA-MBE).[KBJ⁺09]. Dans leur cas, l'apparition du régime stable était observé après environ 20 périodes déposées. Dans le cas de dépôts sur substrat **AlN**, le comportement était sensiblement différent avec une augmentation du paramètre de maille durant les 10 premières périodes, jusqu'à une valeur d'équilibre proche du paramètre de maille de l'AlN relaxé.

La température de croissance utilisée pour l'échantillon^{N1242} (750 °C) est comparable à celle utilisée dans la référence [KBJ⁺09] (720 °C). En revanche, le ratio des flux III/N est sans doute suffisant pour expliquer la différence de comportement. Alors que nous avons réalisé les croissances en conditions riches-métal (III/N > 1), Kandaswamy *et al.* ont réalisé leurs croissances à la stoechiométrie (III/N = 1) avec un flux de Ga additionnel durant la croissance de l'AlN. Enfin dans notre cas, la période du super-réseau est bien plus faible (1 MC de GaN et 3 d'AlN, période 1 nm), soit 4-5 fois plus faible qu'en [KBJ⁺09]. Ces deux différences notables (période du super-réseau et rapport de flux) expliquent sans doute la différence de comportement quant à la relaxation des super-réseaux. En

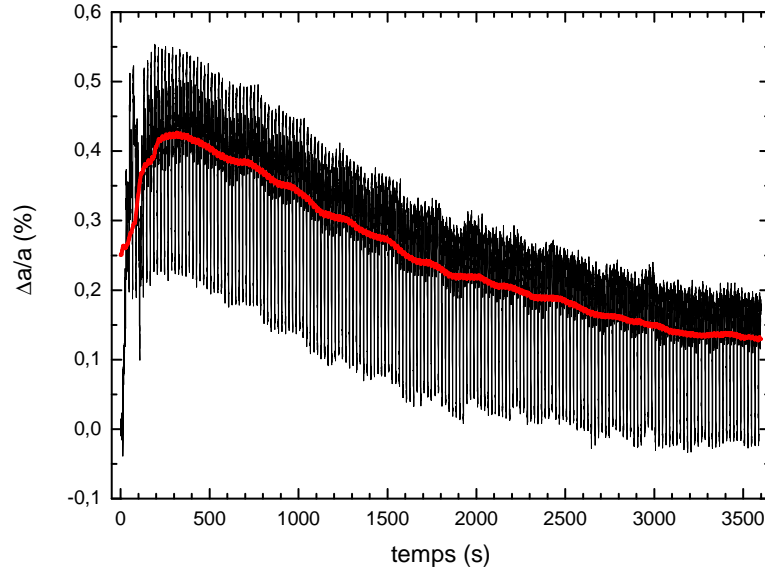


FIGURE 4.16 – Variation du paramètre de maille (en rouge, moyenne indicative sur 1000 points) durant la croissance de l'échantillon^{N1242}.

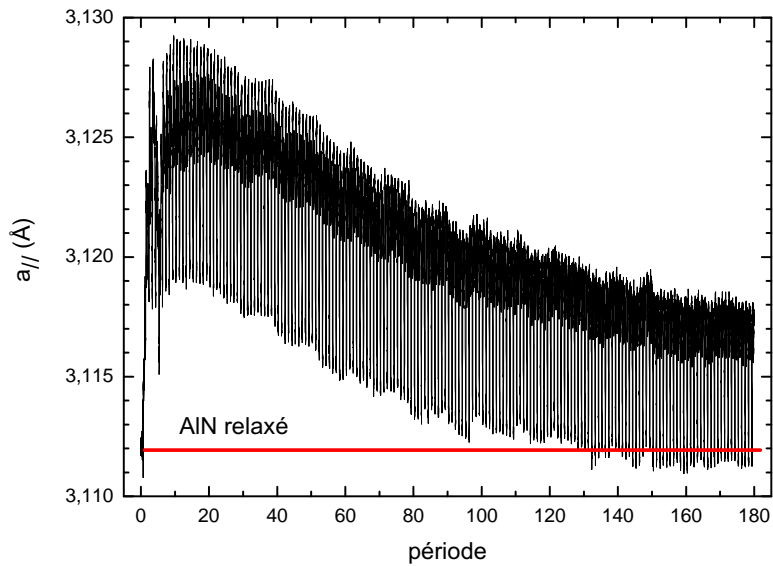


FIGURE 4.17 – Paramètre de maille dans le plan en fonction du nombre de périodes (données de la figure 4.16), échantillon^{N1242}.

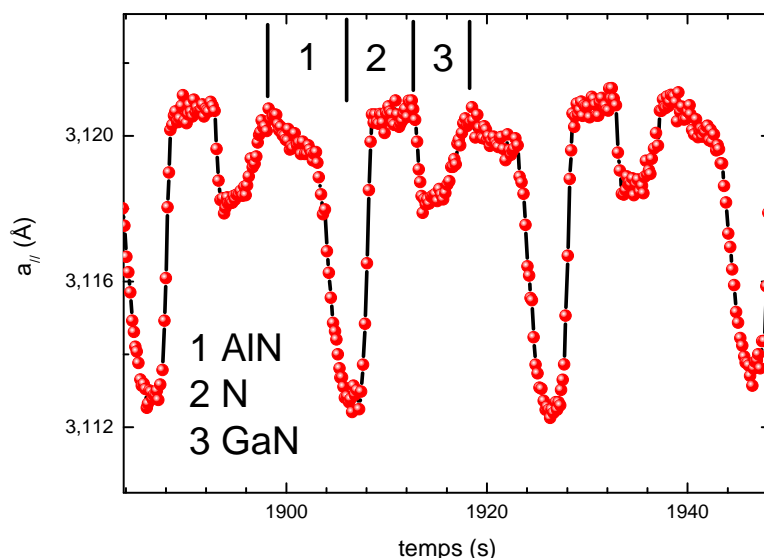


FIGURE 4.18 – Paramètre de maille dans le plan en fonction du temps, échantillon^{N1242}.

effet, ces mêmes auteurs ont également noté que l'importance des relaxations élastique et plastique dépendait du rapport des flux métal/azote.

La figure 4.18 est un agrandissement de la figure 4.17, présentant l'évolution du paramètre de maille en fonction du temps.

On note en particulier que l'AlN atteint bien sa valeur de paramètre de maille relaxé durant son dépôt, mais que celui-ci augmente ensuite durant l'arrêt sous azote. De plus, le dépôt de l'AlN montre deux étapes : une première (5 premières secondes) avec un paramètre de maille proche de 3,12 Å puis une diminution rapide (5 s) vers la valeur 3,112 Å. La première phase correspond au dépôt d'une à deux monocouches d'AlN. On peut supposer que l'AlN est d'abord contraint sur le GaN sous-jacent puis qu'il se relaxe brutalement vers son paramètre de maille relaxé. La remontée du paramètre de maille durant l'arrêt sous N, jusqu'à une valeur égale à la valeur maximale atteinte durant le dépôt de GaN (3,12 Å), semble indiquer que le super-réseau possède alors une valeur moyenne de paramètre de maille $a_{//}$ autour de cette même valeur de 3,12 Å.

Influence de la température de croissance sur la relaxation Deux super-réseaux constitués de la même structure ont été réalisés : 300 périodes d'une alternance GaN 2 MC / AlN 3 MC (couches ^{N1257} et ^{N1258}). Seule la température de croissance a été variée : elle est élevée dans les deux cas mais de 40 °C supérieure pour le premier échantillon.

La figure 4.19 présente l'évolution de l'intensité RHEED pour ces deux échantillons. Dans les deux cas le comportement est similaire. L'intensité RHEED moyenne augmente d'abord durant les 1000 premières secondes de dépôt avant de décroître vers une valeur d'équilibre. On constate cependant que le temps mis pour atteindre cette valeur d'équilibre semble beaucoup plus court pour une croissance à 810 °C qu'à 770 °C. De plus, la variation d'intensité est beaucoup plus marqué dans le premier cas.

Il est à souligner que dans les deux cas, les variations d'intensités moyennes sont à considérer sur des temps longs et donc un grand nombre de périodes, ainsi 1000 s correspond au dépôt de 40 périodes.

Si l'on s'intéresse maintenant aux variations du paramètre de maille dans le plan (figure 4.20) durant le dépôt du super-réseau, on constate que la couche à 770 °C suit un comportement similaire

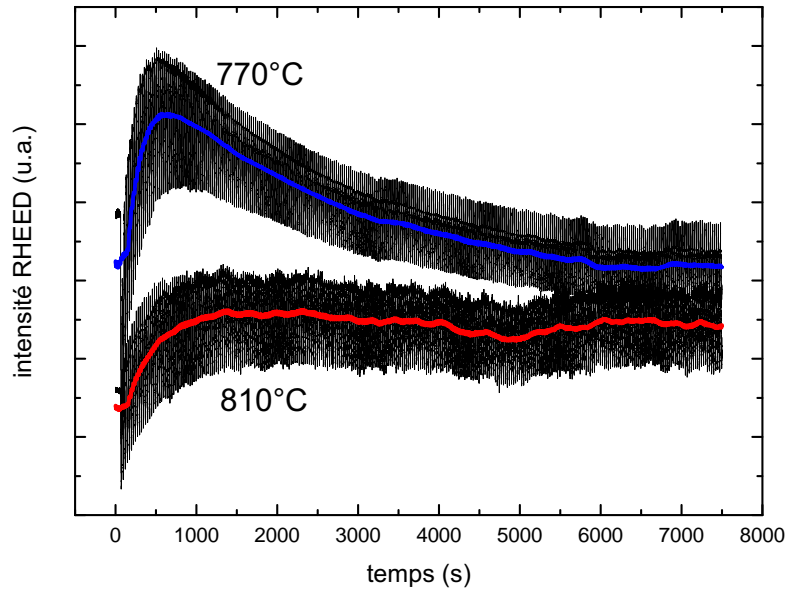


FIGURE 4.19 – Évolution de l'intensité RHEED au cours du temps, échantillons N^{1257} et N^{1258} .

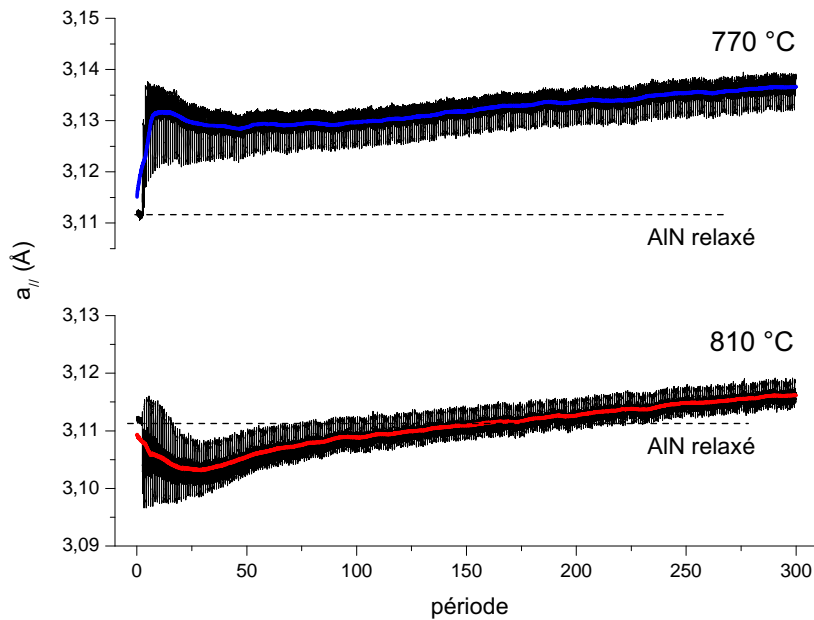


FIGURE 4.20 – Évolution du paramètre de maille dans le plan en fonction du nombre de périodes déposées, échantillons N^{1257} et N^{1258} . Les lignes pointillées correspondent à la valeur de l'AlN relaxé ($a_{//}=3,112 \text{ Å}$).

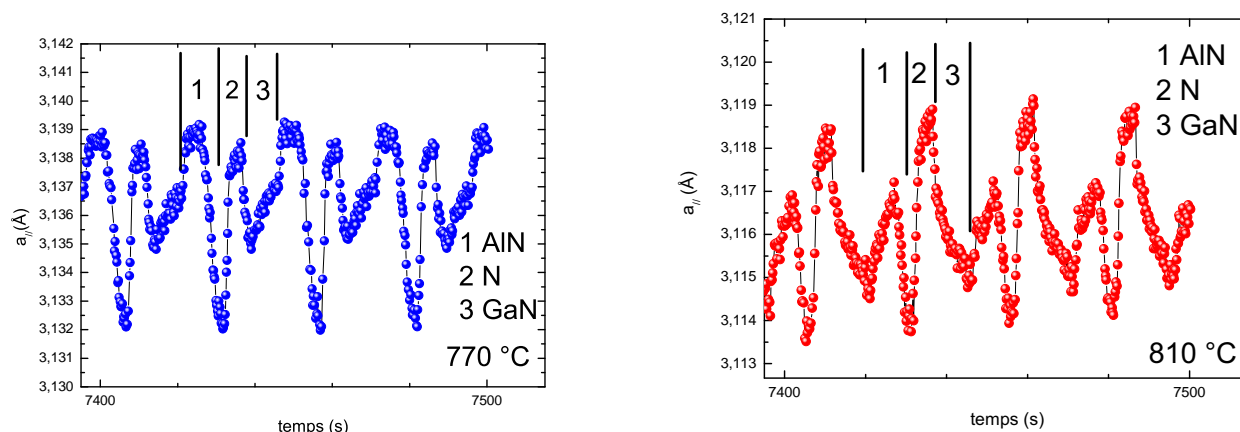


FIGURE 4.21 – Évolution du paramètre de maille pour les dernières périodes des super-réseaux N^{1257} et N^{1258} .

à la couche N^{1242} présentée figure 4.17. Le paramètre de maille augmente brutalement durant les 10 premières périodes déposées jusqu'à une valeur moyenne d'environ 3,13 Å, puis diminue ensuite lentement jusqu'à 45 périodes déposées. Il est à noter que par la suite le paramètre de maille «moyen» continue d'augmenter doucement pour atteindre 3,135 Å après 300 périodes déposées.

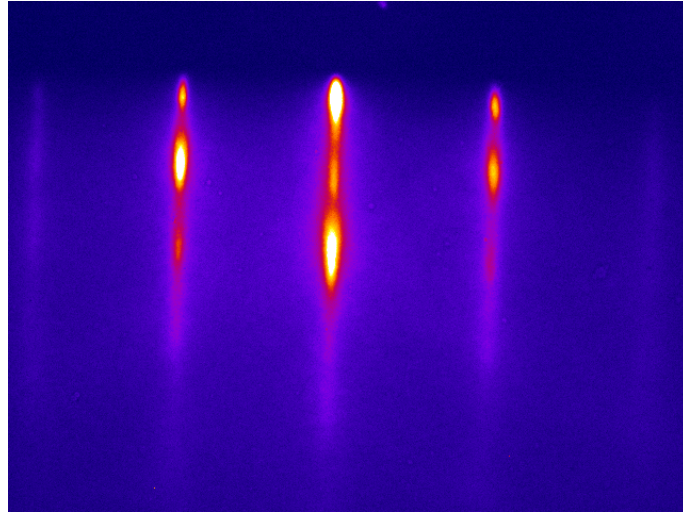
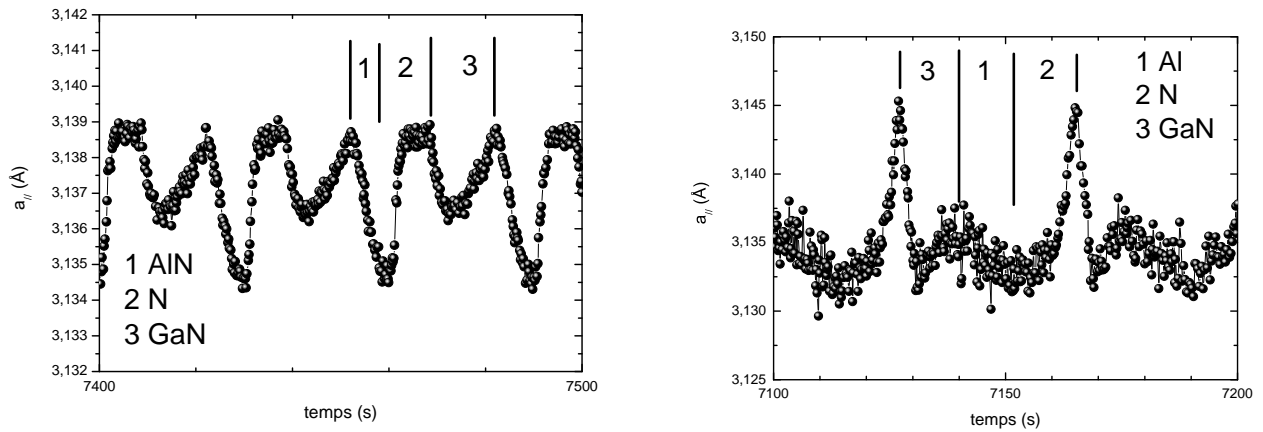
La croissance à 810 °C adopte quant à elle un comportement tout à fait original : en effet, le paramètre de maille «moyen» passe très vite en-dessous du paramètre de maille de l'AlN relaxé. Il est à rappeler que l'on s'attend plutôt à ce que la valeur de l'AlN relaxé soit une valeur plancher du système, celle du GaN étant plus élevée. Ici le paramètre de maille commence par décroître durant les 25-30 premières périodes déposées puis augmente ensuite lentement. Toutefois, le paramètre de maille «moyen» demeure inférieur à celui de l'AlN durant 160 périodes. Après 300 périodes, il semble se stabiliser aux alentours de 3,115 Å. Ce résultat très surprenant doit cependant être considéré avec circonspection. Il est possible qu'un décalage de toute la courbe ait pu avoir lieu suite à une erreur systématique lors de l'ajustement des tiges de diffraction RHEED.

On remarque également que l'évolution du paramètre de maille lors du dépôt d'une période est assez différente entre ces deux cas. Si la couche réalisée à 770 °C a un comportement similaire à la couche réalisée à 740 °C (N^{1242}), la couche à haute température a un comportement atypique (figure 4.21).

La figure 4.22 montre le diagramme RHEED de la surface après croissance (dernier plan d'AlN) pour le super-réseaux N^{1258} . L'aspect des tiges de diffraction (tiges «pointées») est caractéristique d'une morphologie rugueuse pour la surface.

Dépôt Al/N alterné Durant la croissance d'une période du super-réseau, nous avons remarqué que la surface avait tendance à se rugosifier durant le dépôt de l'AlN (par exemple durant la croissance du super-réseau N^{1242} à 750 °C). Pourtant l'excès d'Al était alors important puisque le rapport des flux $\frac{\phi_{Al}}{\phi_N}$ était de 1,3 à 1,6. *A posteriori*, il est probable que cette rugosification soit liée à un phénomène d'échange Al/Ga thermiquement activé. À 750 °C, Gogneau *et al.* ont montré que ce phénomène pouvait être important, conduisant par exemple à un amincissement de 2-3 MC pour des puits GaN dont l'épaisseur nominale était de 4-5 nm. Réduire la température permet de limiter ce phénomène : en-dessous de 720 °C, l'amincissement devient inférieur à 1/2 monocouche.[GJM⁺04]

Dans notre cas (puits GaN très fins, épais de quelques monocouches), on s'attend à ce que la réduction d'épaisseur soit très faible, de l'ordre de 0,5 MC atomique. Cette rugosification est toutefois


 FIGURE 4.22 – Diagramme RHEED pour le dernier plan d'AlN du super-réseau ^{N1258}.

 FIGURE 4.23 – Évolution du paramètre de maille pour les dernières périodes des super-réseaux ^{N1262} et ^{N1263}.

sans doute suffisante pour que l'on y soit sensible au RHEED, et c'est sans doute pourquoi les tiges deviennent pointées durant la recroissance AlN.

Nous avons tenté de profiter du très faible taux de désorption de l'Al pour des températures voisines de 750 °C, en réalisant la croissance d'AlN en alternant Al et N. C'est ce qui a été réalisé pour la couche ^{N1263}, avec une croissance à 740 °C. L'idée était de saturer la surface en Al afin de stabiliser la surface durant la croissance de la barrière AlN.

La structure du super-réseau est *a priori* très proche de celle du ^{N1262} réalisé de façon classique, cf. tableau 4.10. Durant la croissance, il a malgré tout été observé une rugosification de la surface durant la consommation de l'Al sous flux d'N. (La surface s'est également rugosifiée durant la croissance du super-réseau ^{N1262}.) La figure 4.23 présente l'évolution du paramètre de maille à la fin de la croissance du super-réseau. Pour le dépôt «standard» de la barrière d'AlN, la relaxation est similaire au cas de l'échantillon ^{N1242}. Pour le dépôt en alternant Al et N, le paramètre de maille présente une remontée brutale à la fin de l'arrêt sous N, puis redescend vers une valeur d'équilibre lors du dépôt GaN. Cela est sans doute dû au grand paramètre de maille de l'Al massif (4,050 Å en structure cubique faces centrées, [RK CJ99]). On peut noter que les deux super-réseaux semblent parvenir à un paramètre de maille «moyen» proche, de l'ordre de 3,135-3,139 Å.

Dépôts Al/N et Ga/N alternés Dans un second temps, nous avons appliqué la méthode du dépôt espèce métallique/azote alterné à la croissance du puits GaN. Cette méthode est inspirée du travail effectué par Christophe Adelman en 2002, sur la croissance en ALE («Atomic Layer Epitaxy») ⁴ de puits ou de boîtes quantiques GaN/AlN.[ABJ⁺02] Toutefois, nous avons choisi de réaliser les super-réseaux à une température significativement plus basse (650 °C contre 740 °C). Cela permet en particulier de limiter la désorption du Ga afin d'avoir un meilleur contrôle de la quantité de Ga déposée.

L'ALE est une technique couramment utilisée lors de croissances CVD. L'alternance du dépôt des précurseur azotés et métalliques permet en particulier d'éviter des réactions parasites entre ceux-ci en amont du substrat. De plus, cette technique autorise l'utilisation de températures de croissance beaucoup plus basses. Ainsi, les couches de GaN en ALCVD peuvent être réalisées à 550 °C avec des propriétés optiques comparables à des couches réalisées en MOCVD à 1000 °C.[KPC⁺95] Comme la MBE, cette technique permet d'obtenir des interfaces lisses et abruptes, toutefois son principal inconvénient est l'allongement des temps de dépôt. La principale caractéristique de cette technique, en MBE comme en CVD, est que l'on recherche un aspect auto-limitant lors du dépôt. Concrètement cela signifie que l'épaisseur de matériau déposé (généralement 1 ou 2 monocouches), ne dépendra pas du temps d'exposition de la surface. Ainsi la surface sera recouverte jusqu'à saturation mais il n'y aura pas d'accumulation de matière au-delà, même si le dépôt continue.

L'ALD est bien adaptée à la dépose de matériaux nitrures par CVD, éventuellement assistée plasma (plasma-enhanced CVD et donc PE-ALD).[Ra99][Kim03] L'utilisation de l'ALE combinée avec une croissance PA-MBE est toutefois beaucoup plus rare. Dans ce cas, la dénomination RF-MEE («Radio Frequency-Migration Enhanced Epitaxy») est fréquemment rencontrée. ⁵ Pour l'AlN, il a été montré qu'il était possible d'obtenir par RF-MEE des couches plus lisses qu'en PA-MBE, à 850 °C.[TSS⁺01]

Un super-réseau réalisé en alternant à la fois les dépôts d'Al et d'N ainsi que de Ga et d'N a donc été réalisé (^{N1314}). Toutefois, même par cette méthode, la surface a persisté à se rugosifier durant le dépôt.

Utilisation du Ga comme surfactant Comme montré par Kandaswamy *et al.*, l'utilisation de Ga comme surfactant durant la croissance du GaN et de l'AlN permet d'aboutir à de faibles rugosités et à des qualités structurales comparables à celles obtenues en utilisant comme surfactant du Ga durant la croissance du GaN et de l'Al durant celle de l'AlN.[KGBA⁺08] Cela permet en outre de ne pas faire d'arrêts de croissance, en conséquence de quoi on peut espérer une diminution de l'incorporation d'impuretés. Cela présage donc de meilleures qualités optiques. Deux super-réseaux GaN/AlN de même structure ont été réalisés (échantillons ^{N1383}, 200 périodes, et ^{N1384}, 100 périodes). La différence majeure entre ceux-ci étant l'utilisation d'un excès de Ga durant la croissance de l'échantillon ^{N1384}. La figure 4.24 présente l'évolution du paramètre de maille a en fonction du temps, avec ou sans utilisation de Ga pour stabiliser la surface. Les deux super-réseaux semblent atteindre un état de contrainte similaire ($\frac{\Delta a}{a} \approx 0,75\%$) après un suffisamment grand nombre de périodes. Toutefois, dans le cas du super-réseau sans utilisation de Ga surfactant (réf. ^{N1383}), l'état stable en contrainte est atteint beaucoup plus rapidement (environ 30 périodes, contre trois fois plus lors de l'utilisation de Ga additionnel).

4. Le terme général utilisé est ALD («Atomic Layer Deposition»), et recouvre le dépôt alterné en épitaxie autant qu'en phase amorphe ou polycristalline. Bien que souvent réalisé à base en CVD, l'ALD est aussi possible lors de croissances MBE. La nomenclature pour la croissance ALD est riche, on signalera en particulier l'existence d'acronymes tels que ALCVD (croissance ALD réalisée par CVD) ou DLE («Digital Layer Epitaxy»)

5. Dans le cas de la MEE, le côté auto-limitant n'est pas recherché, *i.e.* l'épaisseur déposée dépend des flux et du temps de dépôt.

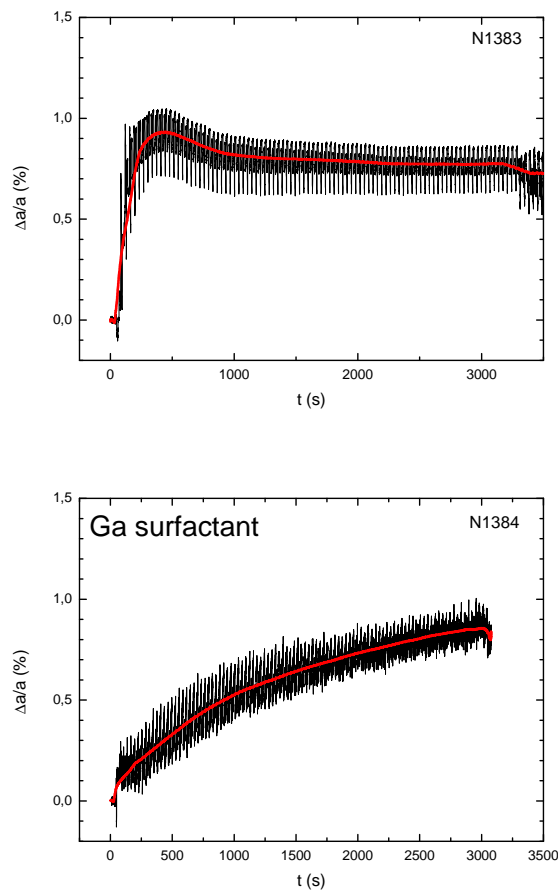


FIGURE 4.24 – Évolution du paramètre de maille pour les super-réseaux N^{1383} et N^{1384}

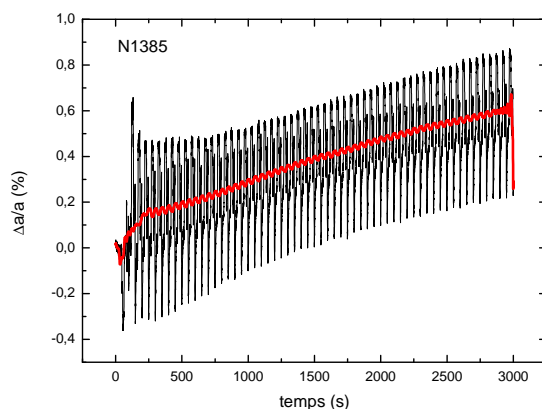


FIGURE 4.25 – Évolution de l'écart $\Delta a/a$ avec le paramètre de maille de l'AlN ($a = 3,112 \text{ \AA}$) pour le super-réseau N^{1385} . La courbe en rouge est la moyenne sur 1000 points.

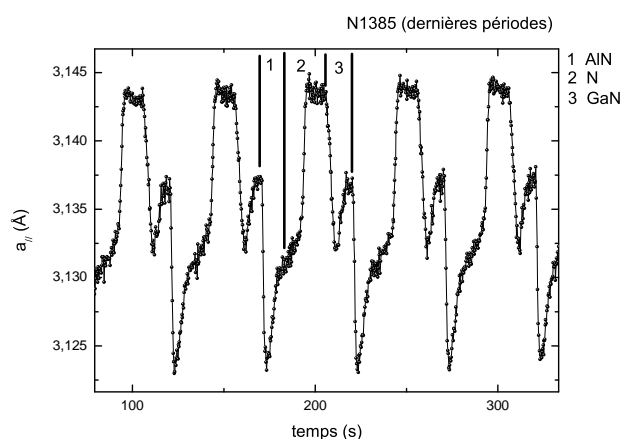


FIGURE 4.26 – Évolution du paramètre de maille pour les dernières périodes du super-réseau N^{1385} .

Augmentation de la durée de l'arrêt sous N Afin de lutter contre la rugosification de l'AlN, la durée de l'arrêt de croissance sous flux d'azote a été augmentée (20 s) pour les échantillons N^{1385} et N^{1386} . Cela représente toutefois une augmentation faible du temps de dépôt total du super-réseau (cf. tableau 4.10). Cet arrêt prolongé de croissance sous azote permet de s'assurer que la totalité de l'Al déposé est bien converti en AlN.

On constate que le paramètre de maille «moyen» du super-réseau augmente avec le nombre de périodes déposées. D'abord proche de celui de l'AlN relaxé, il augmente progressivement vers celui du GaN. Si l'on s'intéresse plus en détail à l'évolution du paramètre de maille pendant la croissance d'une période, on note que pendant le dépôt d'AlN le paramètre de maille plonge brutalement vers celui de l'AlN relaxé, avant de remonter après environ 3 s de dépôt ($\approx 1 \text{ MC}$). L'arrêt sous azote prolonge cette remontée, avant stabilisation à $3,144 \text{ \AA}$ qui est signe que la totalité de l'Al en excès a bien été consommé. Lors du dépôt du GaN, l'évolution du paramètre de maille est similaire à celle de l'AlN. Ainsi, une diminution correspondant également à environ 1 MC de matière est suivie d'une réaugmentation et d'une stabilisation ($a \approx 3,117 \text{ \AA}$). Il est à noter que, contrairement au cas de l'AlN, cette stabilisation a lieu alors que la surface est exposée à l'espèce métallique ainsi qu'à l'azote. La diminution de l'épaisseur d'AlN déposé (couche N^{1386}) provoque une relaxation plus rapide du super-réseau et une stabilisation rapide du paramètre de maille «moyen» du super-réseau. Cela illustre la forte interdépendance des états de contrainte entre GaN et AlN.

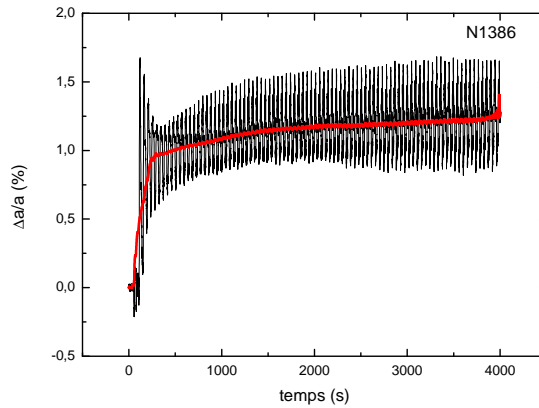


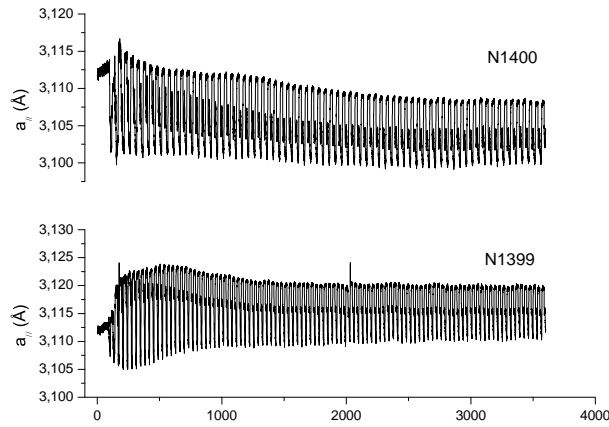
FIGURE 4.27 – Évolution de l'écart $\Delta a/a$ avec le paramètre de maille de l'AlN ($a = 3,112 \text{ \AA}$) pour le super-réseau $N1386$. La courbe en rouge est la moyenne sur 1000 points.

Croissance «optimisée» d'alliages digitaux GaN/AlN Les super-réseaux $N1398$, $N1399$ et $N1400$ (température de croissance intermédiaire entre AlN et GaN, *i.e.* $750 \text{ }^\circ\text{C}$) ont été réalisés avec des arrêts sous azote après le dépôt d'AlN «longs». Cela suffit à garder la surface lisse après les dépôts d'AlN. Il est à noter que pour ces super-réseaux, l'excès d'Al correspond à une vitesse de dépôt de $0,05 \text{ MC.s}^{-1}$, soit un excès d'Al de seulement $0,5 \text{ MC}$. Le flux d'azote étant équivalent à une vitesse de $0,25 \text{ MC.s}^{-1}$, il ne faudrait que 2 s pour consommer entièrement l'excès d'Al. On peut donc raisonnablement supposer que le dépôt de faibles épaisseurs d'AlN obéit à une cinétique particulière, nécessitant un temps «long» pour que tous les adatomes d'Al soient convertis en AlN. De façon similaire aux super-réseaux présentés précédemment, le paramètre de maille dans le plan de croissance ainsi que la morphologie de surface ont été suivis durant la croissance par RHEED. La surface de ces super-réseaux ne se rugosifie pas au cours de la croissance. Un suivi de l'évolution du paramètre de maille avec le temps a été réalisé sur les super-réseaux $N1399$ et $N1400$ (figure 4.28). On note que le paramètre de maille dans la plan moyen des super-réseaux est proche de celui de l'AlN relaxé, ce qui indique que l'AlN des barrières est sans doute quasi-relaxé, alors que le GaN est très contraint sur l'AlN. Ce comportement est attendu car le GaN relaxe graduellement lors de son dépôt sur AlN. L'épaisseur de GaN déposée étant faible (environ 2 MC), on s'attend à ce que la relaxation soit limitée, avec une relaxation aux alentours de $15\text{-}20 \%$ de la différence totale en paramètre de maille. Pour l'AlN, on s'attend en revanche à ce que la relaxation dans le plan soit très rapide, avec un AlN totalement relaxé dès les premières monocouches.[KBJ⁺09] Cette relaxation est à la fois plastique et élastique, on peut supposer qu'elle est majoritairement plastique puisque le super-réseau demeure lisse au cours du dépôt.

Détermination de la période d'alliages digitaux par DRX et TEM

Les couches $N1386$, $N1398$ et $N1400$ ont été mesurées en DRX (cartographies de l'espace réciproque sur raie asymétrique) ainsi que par microscopie électronique en transmission (uniquement la couche $N1400$). Le but premier de ces deux mesures était la vérification de l'épaisseur des périodes des super-réseaux. En effet, les épaisseurs nominales étant faibles (de l'ordre de $1 \text{ à } 2 \text{ nm}$), de faibles erreurs dans les flux de matériaux (en particulier d'azote) sont susceptibles d'amener des variations relatives d'épaisseur importantes.

Mesures en DRX de super-réseaux courtes périodes Les super-réseaux mesurés en DRX, sur la réflexion $10\bar{1}5$, présentent des raies satellites intenses qui renseignent, outre la qualité des interfaces, sur la taille des périodes. Ces dernières étant de l'ordre du nanomètre, les raies satellites sont très

FIGURE 4.28 – Évolution du paramètre de maille a pour les super-réseaux N^{1399} et N^{1400} .

Référence	e_{GaN} (nm)	e_{AlN} (nm)	e_{totale} (nm)	e_{DRX}
N1386	0,9	1,125	2,025	1,8
N1398	0,6	0,75	1,35	1,4
N1400	0,6	1,125	1,725	1,36

TABLE 4.11 – Épaisseurs nominales et mesurées pour trois super réseaux courtes périodes.

espacées dans l'espace réciproque. Généralement les mesures d'épaisseurs sont réalisées sur des raies symétriques 0002 en raison de leur forte intensité ainsi que par le fait que leur position est peu sensible à d'éventuelles variations de contrainte. Toutefois, l'écart entre franges ne variant pas d'une réflexion à une autre, il est tout à fait possible de réaliser les mesures d'épaisseur sur des raies asymétriques, telles que la réflexion $10\bar{1}5$. Globalement, l'accord entre épaisseur nominale et épaisseur effective est bon (légèrement supérieur à la monocouche atomique dans le cas du super-réseau N^{1400} , ce qui représente toutefois une erreur d'environ 25 %). Celle-ci est vraisemblablement due à une variation du flux d'azote entre les croissances des couches N^{1398} et N^{1400} . D'autre part, il est à souligner que la mesure d'épaisseur réalisée ici est relativement imprécise puisque réalisée sur un seul pic satellite. Bien que dans notre cas la mesure de la composition ne soit pas une variable additionnelle ⁶, il est raisonnable de supposer que la précision de la mesure est à ± 1 Å. [VKS⁺03] Les épaisseurs nominales (calculées à partir des temps de dépôt) et effectives (telles que mesurées en DRX) pour ces trois super-réseaux sont présentées tableau 4.11. Les mesures d'épaisseur ont été réalisées sur des balayages selon ℓ sur la réflexion $10\bar{1}5$ de l'AlN, figure 4.29.

Les cartographies de l'espace réciproque sur la réflexion $10\bar{1}5$ sont présentées figure 4.30. On remarque que les super-réseaux N^{1386} et N^{1398} sont relaxés par rapport à l'AlN (trait en pointillés correspondant au paramètre de maille de l'AlN du substrat). Le super-réseau N^{1400} est *a contrario* au paramètre de maille dans le plan de l'AlN. Pour ces trois super-réseaux, les conditions de croissance (température, temps d'arrêts sous azote, nombre de périodes) sont comparables. Seule change l'épaisseur d'AlN déposée, qui est maximale pour le super-réseau N^{1400} . Cela illustre donc que l'état de contrainte moyen du super-réseau est très sensible à la teneur en AlN au sein d'une période (environ 50 % pour les super-réseaux N^{1386} et N^{1398} , et 65 % pour le N^{1400}). Ces observations sont en accord avec le suivi de l'évolution des paramètres de maille réalisé *in situ* durant la croissance par RHEED. Ainsi, pour l'échantillon N^{1386} , le super-réseau présente un paramètre de maille décalé d'environ 1 % par rapport à l'AlN (le décalage mesuré par DRX étant d'environ 1,25 %). Le super-réseau

6. cas de périodes constituées d'un empilement matériau ternaire (ex : InGaN)/ matériau binaire (ex : GaN)

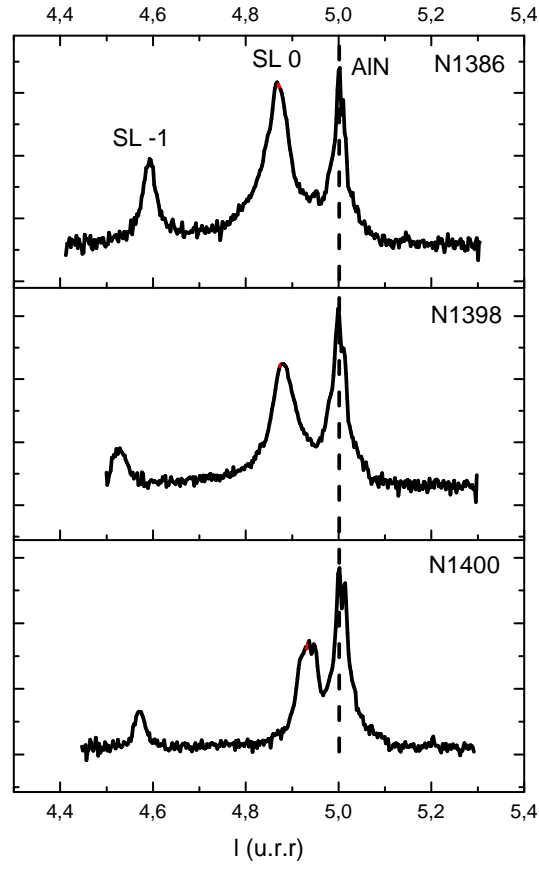


FIGURE 4.29 – Balayage selon ℓ sur la raie $(10\bar{1}5)$ de l'AlN pour les super-réseaux $N1386$, $N1398$ et $N1400$.

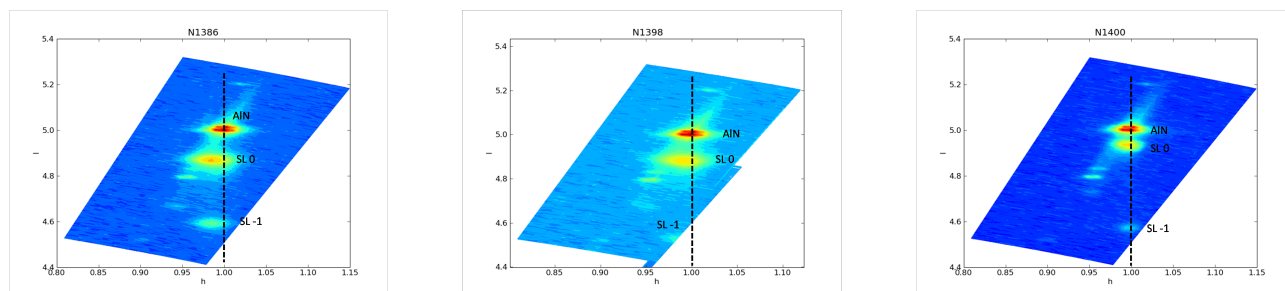


FIGURE 4.30 – Cartographies de l’espace réciproque autour de la raie $10\bar{1}5$ de l’AlN pour les super-réseaux N^{1386} , N^{1398} et N^{1400} . Les lignes pointillé correspondent au paramètre de maille dans le plan de l’AlN relaxé (substrat). Les figures montrent les pics d’ordre 0 et -1 des super-réseaux.

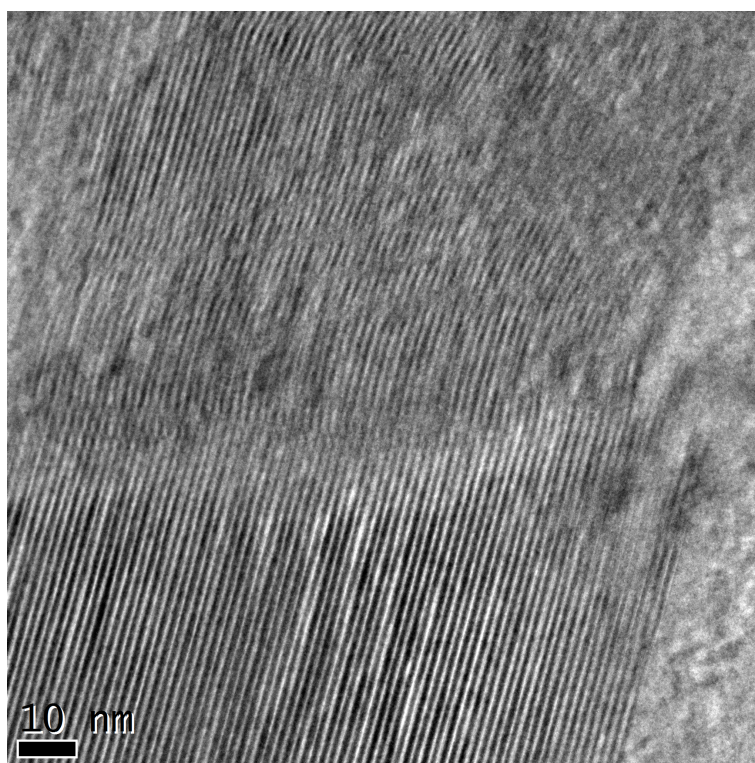


FIGURE 4.31 – Image TEM du super-réseau courte période N1400.

de la couche N^{1400} est en revanche quasi contraint sur l’AlN (le décalage mesuré par RHEED étant de l’ordre de 0,1 %).

Mesures TEM Des images TEM ont été réalisées sur l’hétérostructure N1400 (figure 4.31) : l’alternance des plans GaN et AlN est très nettement visible avec des interfaces très lisses. La période est d’environ 1,5 nm (0,6 nm de GaN et 0,9 nm d’AlN) en accord avec les épaisseurs nominales et les mesures DRX. On note l’apparition d’une ondulation au sein du super-réseau, qui ne modifie toutefois pas la période de ce dernier. Une cartographie GPA selon e_{zz} («Geometrical Phase Analysis», [RS05][SMD⁺05]) permet en particulier de confirmer la période du super-réseau (figure 4.32). La pertinence de l’analyse GPA concernant l’évolution quantitative du paramètre de maille est toutefois limitée, à cause de la présence de bruit sur l’image GPA. La présence de nombreuses interfaces est aussi responsable de la création d’artefacts.

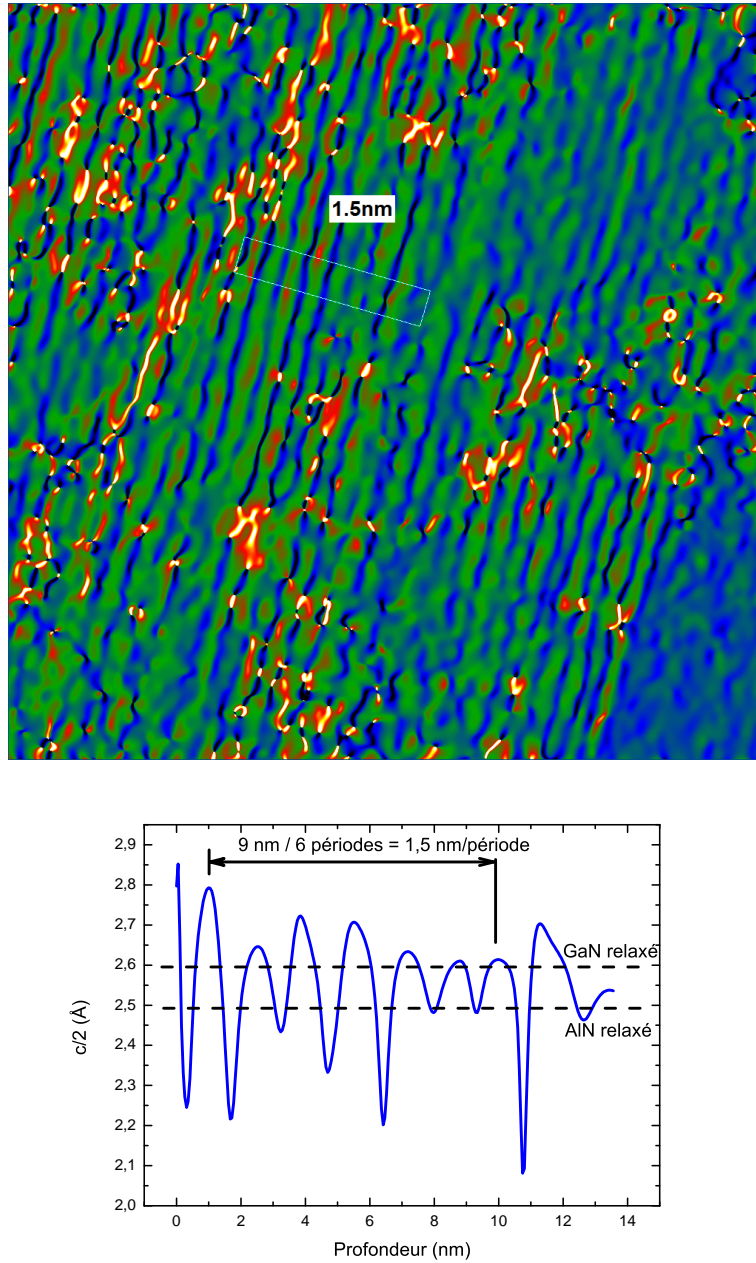


FIGURE 4.32 – Image GPA du super-réseau courte période N1400 et profil en paramètre du maille c hors du plan.

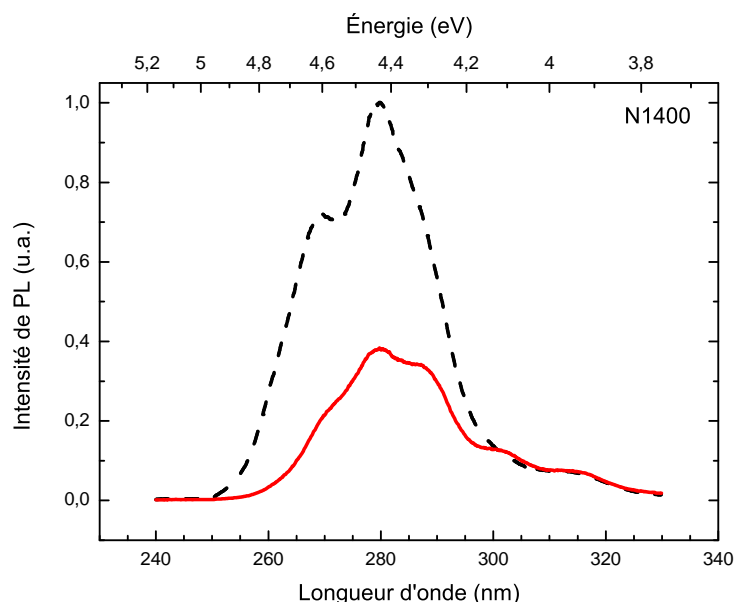


FIGURE 4.33 – PL à 40 K (traits pointillés noirs) et 300 K (traits continus rouges) pour le super-réseau N1400.

Propriétés optiques d'un pseudo-alliage $\text{Al}_{0,60}\text{Ga}_{0,40}\text{N}$

La couche N1400 a été mesurée en PL à 40 K et 300 K (figure 4.33). Le spectre à 40 K présente un pic large et structuré à $\lambda = 269\text{-}279\text{ nm}$ (4,45-4,6 eV), correspondant à une teneur moyenne en Al de 50-60 % (la teneur attendue en divisant l'épaisseur d'AlN par l'épaisseur totale d'une période était de 65 %). Cela correspond à un redshift entre émission de PL et énergie de bande interdite attendue de l'alliage digital d'environ 700 meV. Les fluctuations d'épaisseur du puits quantique GaN peuvent en partie expliquer ce décalage : une fluctuation de + 1 MC de l'épaisseur du puits suffit à réduire le gap d'environ 250 meV. D'autre part, il existe de forts champs électriques internes aux interfaces GaN/AlN. Ils participent également au fort décalage vers le rouge de l'émission de PL. La longueur d'onde d'émission de l'alliage digital N1400 est en accord avec des résultats obtenus par Nikishin *et al.* pour un super-réseau d' $\text{Al}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{N}/\text{AlN}$, réalisé par $\text{NH}_3\text{-MBE}$. Dans leur cas, une période de 3 MC d' $\text{Al}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{N}$ et une période d'1,6 nm correspondent à une émission de CL à environ 4,5 eV et à une énergie de bande interdite d'environ 4,7 eV.[NHT05]

L'efficacité radiative est forte puisque le ratio des intensités (intégrées) à 40 K et 300 K atteint 0,42. Cette forte efficacité radiative, par comparaison avec un alliage massif d'AlGaIn s'explique par la forte densité de défauts (lacunes par exemple) créés lors de la formation de ce dernier. Ces défauts étant non-radiatifs, ils font fortement diminuer l'efficacité radiative des alliages d'AlGaIn.

4.5.4 Dopage de super-réseaux digitaux

L'utilisation de super-réseaux digitaux est une alternative connue pour la réalisation des couches dopées de diodes UV à base de matériaux III-N. Ainsi, Nikishin *et al.* ont mesuré à l'ambiante sur des alliages digitaux Al(In)GaIn à forte teneur en Al -65 à 72 %- des taux de dopages p de 1.10^{18} porteurs. cm^{-3} et n de 3.10^{19} porteurs. cm^{-3} . [KKZ⁺03][NHT05] Ces croissances ont été réalisées par $\text{NH}_3\text{-MBE}$, la PA-MBE étant peu employée pour la réalisation d'alliage digitaux. La plupart de leurs super-réseaux courtes périodes sont réalisés à partir d'un empilement puits 2-3 MC $\text{Al}_{0,92}\text{Ga}_{0,08}\text{N}/$ barrières 3-6 MC AlN.[NBK⁺08a]

Nous avons essayé sans succès de transposer cette méthode à la PA-MBE pour la croissance d'alliage digitaux dopés p. Néanmoins, nous avons mesuré un taux de dopage n élevé à 300 K de

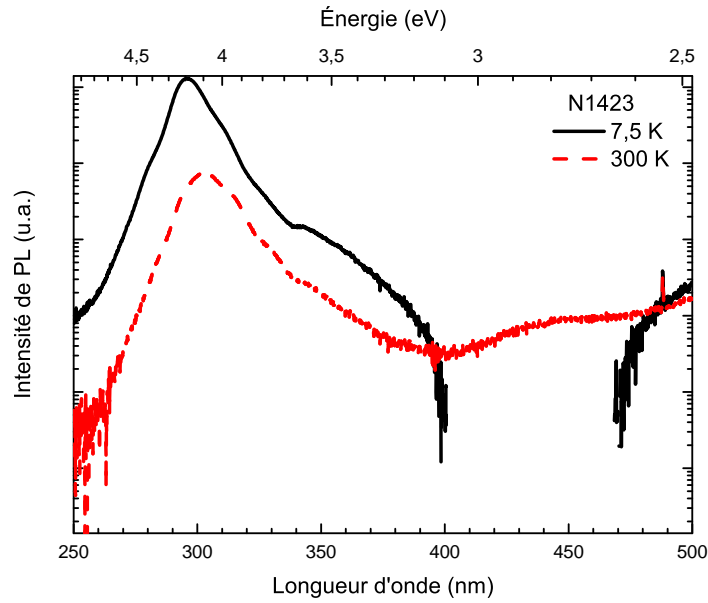


FIGURE 4.34 – PL ($\lambda = 244$ nm) à 7,5 K (traits continus noirs) et 300 K (traits pointillés rouges) pour le super-réseau N1423.

3.10^{19} électrons. cm^{-3} . L'hétérostructure N^{1423} utilisée comprenait 170 périodes, chacune d'entre elles composée de 0,6 nm de GaN :Si ($T_{Si} = 950$ °C) et d'1,1 nm d'AlN. La température de croissance était de 740 °C. La teneur en Al attendue de l'alliage digital est de 60-65 %. La PL de cet alliage montre un pic à 296 nm (4,19 eV) de largeur à mi-hauteur 161 meV.

4.6 Conclusion

L'utilisation de super-réseaux à puits quantiques AlGaN/AlGaN est courante pour réaliser par MO-CVD la zone active des diodes UV-C. Toutefois -en PA-MBE- il semble avantageux d'utiliser soit des couches épaisses présentant de la localisation, soit des alliages digitaux constitués à partir de super-réseaux courtes périodes GaN/AlN. Ces derniers peuvent être dopés afin de permettre l'injection électrique. Cette approche a déjà été utilisée avec succès lors de la réalisation de diodes UV-C par NH_3 -MBE.[NKC⁺03][NHT05] Une démarche similaire, pour des croissances PA-MBE, semble prometteuse tant du côté de l'efficacité radiative de la zone active que de celle de l'injection électrique (les taux de dopage n sont élevés et il devrait être possible d'atteindre de forts taux de dopage p après optimisation de la croissance).

Chapitre 5

Boîtes quantiques GaN/AlN : croissance et recuits

5.1	Introduction à la croissance et aux propriétés optiques de boîtes GaN	188
5.1.1	Croissance de boîtes GaN	188
5.1.2	Propriétés optiques de boîtes quantiques GaN	189
5.2	Recuits de boîtes quantiques GaN dans AlN	191
5.2.1	Recuit à 800-1200 °C	192
5.2.2	Recuits à 1300 °C	201
5.2.3	Recuits à 1500-1750 °C	205
5.3	Conclusion	215

LES BOÎTES QUANTIQUES GAN sont un moyen efficace de s'assurer d'une forte intensité d'émission de lumière à température ambiante. Leur réalisation par transition Stranski-Krastanow est réalisable par PA-MBE [DWF⁺97] et il est donc envisageable de les inclure dans un dispositif émetteur de lumière réalisé par cette méthode. Nous avons étudié l'effet d'un recuit à haute température sur les propriétés structurales et optiques de super-réseaux de boîtes quantiques GaN dans AlN. L'éventuelle interdiffusion Ga/Al induite par le recuit est susceptible de former un alliage d'AlGa_xN dans les espaceurs AlN et/ou dans les boîtes GaN. Il est également susceptible de diminuer la densité de défauts non-radiatifs au sein du matériau. Cela permettrait d'obtenir de fortes efficacités quantiques en profitant du fort confinement quantique au sein des boîtes quantiques, et de pouvoir réaliser des dispositifs à fortes efficacités radiatives émettant dans l'UV.

En effet, le recuit après croissance est un moyen bien connu d'ajuster l'énergie de luminescence de boîtes quantiques. Ainsi, pour le système boîtes quantiques (BQ) InAs dans GaAs, une interdiffusion In/Ga a été observée après recuit sous Ar. Les effets sur les propriétés optiques sont : un décalage vers le bleu de l'émission (pouvant atteindre plusieurs centaines de meV) et une diminution de la largeur des pics de PL due à une augmentation de la taille des boîtes quantiques.[MRMP97] De manière similaire, le recuit d'un super-réseau de BQs InAs dans InP provoque aussi un décalage vers le bleu de la luminescence (lié à une interdiffusion As/P).[ZZY01] Pour le système nitrure, l'étude de l'influence du recuit s'est limitée aux boîtes quantiques InGa_xN dans une matrice de GaN. Après recuit, il a été observé une migration des atomes d'indium vers la barrière (avec formation d'InGa_xN), conduisant à une diminution de la taille des boîtes, voire à leur complète disparition.[WWB⁺08] Le recuit de boîtes quantiques GaN dans AlN est donc jusqu'à maintenant inexploré, en grande partie à cause des hautes températures de recuit nécessaires (en effet on s'attend à ce que l'énergie d'activation pour l'interdiffusion Ga/Al soit significativement plus élevée que pour celle In/Ga). La seule analogie possible étant le recuit de boîtes quantiques arséniures GaAs dans une matrice contenant de l'Al (AlGaAs), pour lequel de l'interdiffusion Al/Ga est bien observée.[SWK⁺02][SMG⁺08] Le tableau 5.1 présente les températures de recuit sous N₂ utilisées pour divers systèmes de boîtes quantiques arséniures et

BQs	Barrières	Interdiffusion	Température de recuit (°C)	Réf.
InAs	GaAs	In/Ga	650-800	[XWC ⁺ 98] [BJB ⁺ 01]
GaAs	AlAs	Ga/Al	700-850	[SMG ⁺ 08]
InGaN	GaN	In/Ga	720-830	[WWB ⁺ 08]

TABLE 5.1 – Températures de recuits sous azote menant à de l'interdiffusion pour différents systèmes de boîtes quantiques.

nitrides. On note l'existence de deux tendances afin que le recuit produise de l'interdiffusion : la température de recuit nécessaire est plus grande 1) pour le couple Ga/Al qu' In/Ga ; 2) pour des recuits sous N₂, les températures de recuit sont plus fortes pour les matériaux III-N que pour ceux III-As. Ainsi, on s'attend à ce que l'interdiffusion Al/Ga soit très faible pour un système GaN/AlN et nécessite des températures élevées, au moins supérieures à 850 °C (par exemple, la température permettant l'interdiffusion pour un système à puits quantiques GaN/Al_{0,06}Ga_{0,84}N est de 1500 °C [PGK⁺02]).

5.1 Introduction à la croissance et aux propriétés optiques de boîtes GaN

5.1.1 Croissance de boîtes GaN

En PA-MBE, il est possible de réaliser des boîtes quantiques auto-assemblées GaN encapsulées dans une matrice (Al,Ga)N par relaxation élastique des contraintes (transition SK). Celle-ci peut être immédiate, après dépôt de 2,5 MC de GaN contraint sur l'(Al,Ga)N sous-jacent, ou retardée en présence d'un film de Ga. Sa présence en surface permet en effet de dépasser l'épaisseur critique. Après désorption, sous vide, de cet excès de Ga, il y a alors transition 2D \Rightarrow 3D (transition dite SK modifiée, [GJM⁺04]). Cette dernière méthode permet de déposer davantage de GaN avant transition et donc d'obtenir facilement des boîtes quantiques de plus grandes dimensions.

Notons que des boîtes GaN dans AlN par PA-MBE ont été obtenues pour des croissances plans $+c$ et $-c$ [GSM⁺04], mais également sur des plans non-polaires m [ARB⁺07] [ARB⁺09] ou a [FRBA⁺05] [FBM⁺07] et semi-polaires [LVFK⁺09]. De plus, il est possible de réaliser la croissance sur un ternaire d'AlGaIn, à condition toutefois que la différence de paramètre de maille entre ce dernier et le GaN soit suffisante pour entraîner la transition.[HABA⁺07]

Contrôle de la taille et de la densité de boîtes GaN/AlN (0001)

Deux paramètres de croissance permettent de contrôler la taille et la densité des boîtes quantiques GaN : la température de croissance ainsi que la quantité de matière déposée. Les boîtes quantiques GaN présentent une forme en pyramide tronquée, à symétrie hexagonale. L'inclinaison des facettes dépend peu des deux paramètres précédents. La forme générale de l'îlot (pyramide tronquée ou complète) est dictée par la thermodynamique (relaxation des contraintes emmagasinées en volume et minimisation des énergies de surface) et la cinétique (via la vitesse de croissance d'une facette). Les boîtes quantiques GaN présentent des facettes selon les plans $\{1\bar{1}03\}$ (donc inclinées à 32 ° par rapport au plan c) et sont tronquées suivant le plan (0001). Il est intéressant de souligner que les deux paramètres cités ont tous deux un effet sur la densité et la taille des îlots. Les tendances générales sont les suivantes :

- diminution de la densité et augmentation de la taille des îlots lorsque la température de croissance est accrue,
- augmentation de la densité et de la taille avec la quantité de matière déposée.

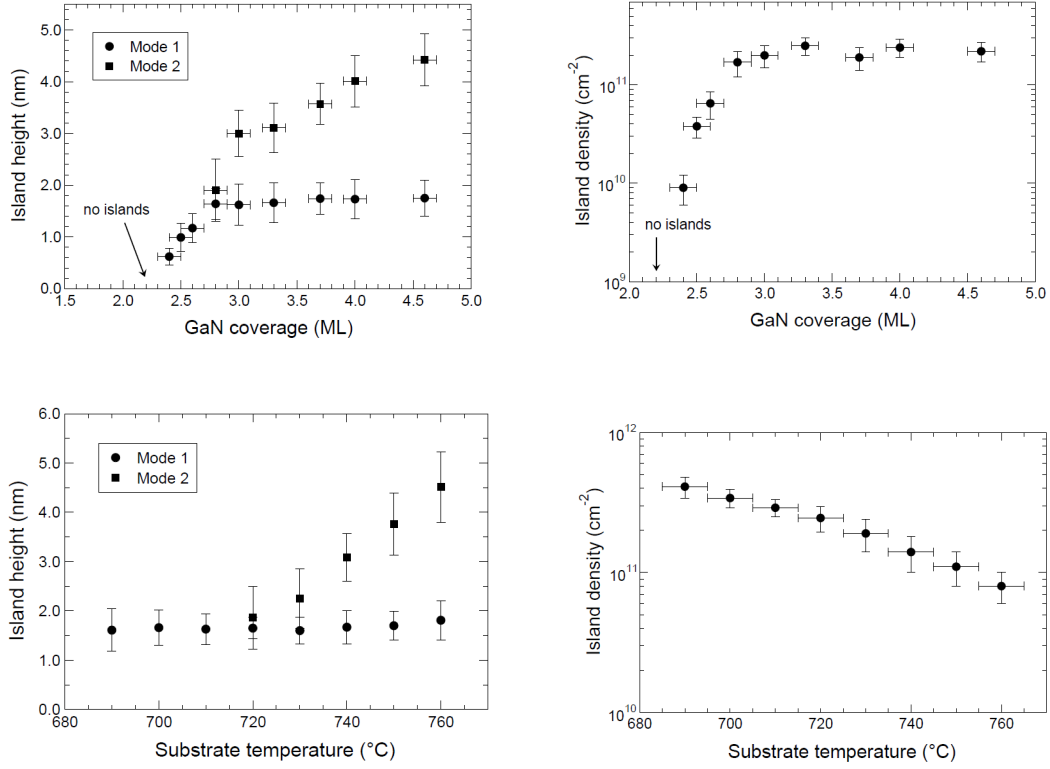


TABLE 5.2 – De gauche à droite : évolution de la hauteur et de la densité de boîtes quantiques GaN en fonction de la quantité de GaN déposé (en haut, à $T_s = 730^\circ\text{C}$) et de la température de croissance (en bas, pour un dépôt GaN de 3 MC). D’après [ADO⁺04].

Typiquement, les densités d’îlots sont dans la gamme 10^9 - 10^{10} boîtes par cm^2 . La hauteur des îlots peut être de l’ordre du nanomètre (voire inférieure), et atteindre des hauteurs supérieures à 5 nm. De plus, un phénomène de bimodalité des distribution de taille des îlots existe. Ainsi, à partir d’une certaine température (dépendant de la quantité déposée) on n’observe pas d’accroissement de la taille des îlots mais l’apparition d’une seconde distribution de taille. Alors que la taille moyenne de la première distribution sature, celle de la seconde augmente. Le même phénomène est observé lorsque la température de dépôt augmente (à quantité de GaN déposée fixe), cf. table 5.2.

Si la barrière d’AlN entre chaque plan de boîtes quantiques est suffisamment fine, alors on observe une auto-corrélation verticale des boîtes. Ces dernières sont alors alignées verticalement au sein du super-réseau. Cela est dû à la présence d’un champ de contrainte dans l’AlN au-dessus de chaque boîte. Ce champ de contrainte décroît avec l’épaisseur d’AlN déposée. Si la couche d’AlN est fine alors l’AlN ne sera pas totalement relaxé lors de la croissance du plan de boîtes suivant (il reste en tension dans le plan) et agira comme centre de nucléation préférentiel. Si le super-réseau est totalement corrélé, il est possible de considérer l’existence de deux super-réseaux possédant la même périodicité le long de l’axe de croissance : l’un constitué par les boîtes quantiques séparées par de l’AlN partiellement relaxé, et le second constitué par la couche de mouillage GaN surmontée d’AlN quasi-relaxé (cf. figure 5.2). La figure 5.1 est une image STEM d’un super-réseau de boîtes GaN/AlN corrélées.

5.1.2 Propriétés optiques de boîtes quantiques GaN

Les boîtes quantiques permettent de localiser l’exciton. Dans le cas de boîtes quantiques GaN polaires, cette localisation a principalement lieu selon l’axe \vec{c} puisque le rayon de l’exciton est bien plus faible que le diamètre des boîtes. La présence d’un fort champ électrique dans ces nanostructures en phase wurtzite influe également sur l’énergie des photons émis, qui peut être en-dessous ou au-

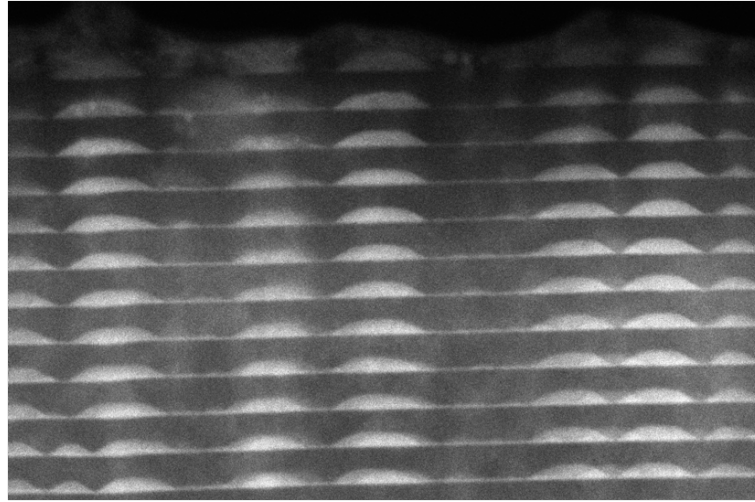


FIGURE 5.1 – Image STEM d’un super-réseau de boîtes quantiques GaN (en blanc)/AlN (en noir) corrélées verticalement.

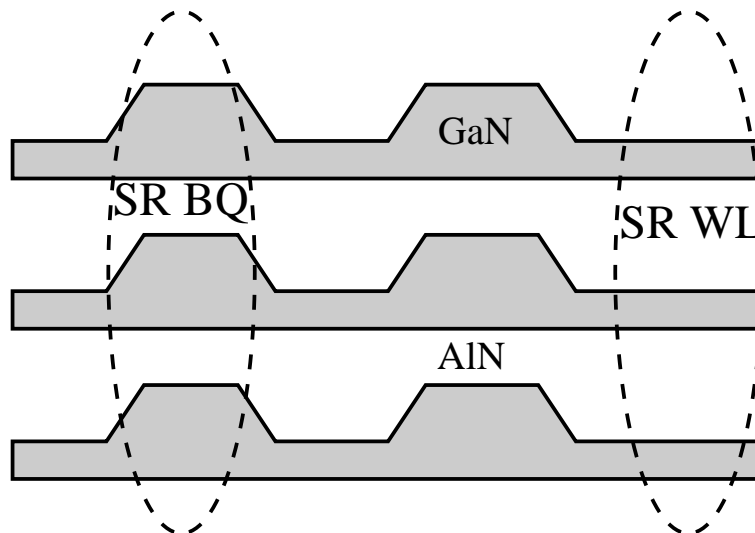


FIGURE 5.2 – Représentation schématique d’un super-réseau de boîtes quantiques GaN encapsulées dans AlN. S’il y a corrélation verticale, les emplacements des super-réseaux couches de mouillages + AlN (SR WL) et boîtes quantiques + AlN (SR BQ) sont signalés par des ellipses pointillées.

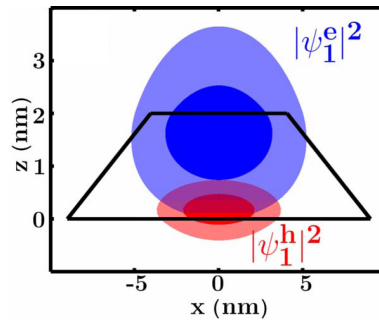


FIGURE 5.3 – Probabilités de présence (fonction d'onde au carré) pour l'électron (en bleu) et le trou (en rouge), pour l'état fondamental. Dans ce cas, la couche de mouillage n'a pas été intégrée à la simulation, sinon la probabilité de présence du trou serait davantage localisée dans celle-ci. D'après [SBO09].

dessus de l'énergie de bande interdite du GaN massif. Dans le premier cas, l'énergie des photons est déterminée par l'effet dit Stark Confiné Quantique, dû à la déformation de la structure de bande par le champ électrique. Dans le second, cela est lié à des effets de confinement quantique de l'exciton dans la boîte. Il est à noter que ces deux phénomènes coexistent, tout du moins tant que la boîte quantique garde une dimension verticale suffisamment petite vis-à-vis du rayon excitonique.

A. D. Andreev et E. P. O'Reilly ont modélisé les propriétés électroniques d'une boîte quantique, en forme de pyramide hexagonale tronquée, GaN dans AlN. Leur modèle prend en compte l'existence de polarisations spontanée et piezoélectrique (due à la contrainte), créant un fort champ électrique (plusieurs MV.cm^{-1}) localisant trous et électrons respectivement vers la couche de mouillage et le haut de la boîte quantique (figure 5.3).[AO00]

La détermination précise de l'énergie d'émission se heurte toutefois à la méconnaissance des valeurs des polarisations, en particulier pour la polarisation spontanée. Pour des hauteurs de boîtes (incluant la couche de mouillage) supérieures à 2 nm, l'énergie de transition varie linéairement avec la hauteur h . Des valeurs d'énergies de transition en fonction de la hauteur de la boîte sont données tableau 5.3.¹ En dessous de cette valeur, l'énergie de transition devient supérieure à celle du matériau massif et varie rapidement lorsque la taille de la boîte diminue. Pour de très petites boîtes, l'énergie de transition est essentiellement liée à des effets de confinement et n'est que peu influencée par le champ électrique. L'énergie de transition la plus haute pouvant être atteinte est donnée par celle correspondant uniquement au dépôt de la couche de mouillage ($e = 2 \text{ MC} = 0,5 \text{ nm}$) et est aux alentours de 4,7 eV.

5.2 Recuits de boîtes quantiques GaN dans AlN

En pratique, la réalisation de boîtes quantiques GaN dans AlN ne permet pas d'atteindre des longueurs d'onde d'émission inférieures à environ 295 nm (4,2 eV), ce qui correspond à des boîtes quantiques hautes d'1 nm. Une piste pour abaisser la longueur d'onde d'émission serait l'incorporation d'Al au sein de la boîte quantique GaN. En effet, même lors de la réalisation de multi-plans de boîtes (super-réseaux), il n'a pas été observé d'interdiffusion Ga/Al au cours de la croissance.[SMD⁺05] Nous avons donc étudié l'effet d'un recuit haute température sous atmosphère contrôlée en espérant qu'une réorganisation de la matière se produirait.

1. Le rapport d'aspect, rapport hauteur sur diamètre, est considéré comme variant peu. En accord avec les mesures expérimentales, il est pris comme valant environ 0,2. (En réalité, ce n'est valable que pour des boîtes de hauteurs supérieures à 2 nm, pour de plus petites boîtes, il est plutôt aux alentours de 0,1.[ADO⁺04] Si l'on considère des boîtes plus applaties (donc avec des rapports d'aspect plus petits), l'impact sur les valeurs de l'énergie de transition n'est pas négligeable. Par exemple pour des boîtes hautes de 2,3 nm, passer d'un rapport d'aspect 0,2 à 0,1 fait perdre environ 1 eV. Pour de grosses boîtes, l'effet est encore plus marqué : ainsi (à $h = 4,1 \text{ nm}$) passer de 0,25 à 0,2, suffit à perdre environ 500 meV.[TV09]

Hauteur (boîte + couche de mouillage) (nm)	Énergie de transition (eV)	Réf.
2,3	3,75 (exp.) 3,75-3,9 (calc.)	[Wid98] [AO00][AO01]
4,1	2,95 (exp.) 2,75-3,1 (calc.)	[Wid98] [AO00][AO01]
0,5	5,6	(valeurs calculées) [RAPD03][FB03]
1,5	4,3	
2	3,8	
2,8	3,5	
3,6	3,1	
4,1	3	

TABLE 5.3 – Énergies de transition pour des boîtes quantiques polaires GaN dans AlN, en fonction de la hauteur de la boîte et sans considération du rapport d'aspect.

tampon AlN (nm)	barrière AlN (nm)	GaN (MC)	période SR déposé épaisseur me- surée par XRR (nm)	nombre de périodes	température de recuit (°C)	Réf.
30	5	3	4,2	40	1100	N843
30	5	4	4,2	50		N844
30	5	5	4,2	50		N845
240	13	5	9,5	20		N987
240	13	6	9,5	20		N989
135	10	5	8,6	10	800	N1109
280	30	5	23	10	1000	N1110
60	4,5	3,5-4	4,5	37	1100	N1431

TABLE 5.4 – Caractéristiques des super-réseaux de boîtes quantiques GaN dans AlN recuits à 800-1100 °C sous atmosphère d'azote.

5.2.1 Recuit à 800-1200 °C

Une première étape a donc été de recuire sous azote ($P = 1$ bar) ² à différentes températures des super-réseaux de boîtes quantiques GaN de petite et grande dimensions puis de les mesurer en PL afin de mesurer d'éventuels décalages d'émission. Ces premiers recuits ainsi qu'une grande part des mesures de PL ont été menés à l'ITN (Sacavém, Portugal) par S. Magalhães, T. Monteiro et K. Lorenz. Les super-réseaux étudiés sont présentés tableau 5.4.

La taille des boîtes quantiques (et donc leur énergie de luminescence) dépend de la quantité de GaN déposé mais aussi de la température de croissance, du nombre de périodes du super-réseau, de l'épaisseur de la barrière d'AlN et de la présence ou non d'étape de mûrissement ainsi que de leur durée (sous vide ou sous azote) après chaque dépôt de GaN. Il est donc difficile d'estimer (ou de prévoir) précisément la taille des boîtes quantiques durant l'étape de croissance. Celle-ci sera plutôt déterminée *a posteriori* à partir de leur énergie de PL. La densité de boîtes pour toutes les hétérostructures présentées est forte, de l'ordre de $10^{11} \cdot \text{cm}^{-2}$. Les super-réseaux de boîtes quantiques

2. Une discussion sur le choix de l'atmosphère de recuit et l'utilisation d'AlN comme protection de la surface est donnée chapitre 3.

GaN/AlN présentent une luminescence (avant recuit) s'étendant de 2,6 eV (476 nm) à 3,8 eV (326 nm), soit une gamme de couleur allant du bleu à l'ultraviolet (UV-A). Cela correspond à des tailles de boîtes quantique allant approximativement de 4 nm à 2 nm.[AO01][WSD⁺98] Pour les plus grosses boîtes, l'émission de lumière a lieu en-dessous de l'énergie de bande interdite du GaN massif.

Les premiers recuits, à des températures entre 800 et 1100 °C, ont montré des décalages de la luminescence. Pour les plus grosses boîtes quantiques, des décalages vers le rouge de l'émission ont été observés. C'est une possible indication de l'augmentation de l'effet Stark confiné quantique dans ces hétérostructures. Pour les plus petites boîtes quantiques (émettant sous les 380 nm), on observe un décalage vers le bleu de la luminescence après recuit. Cela peut s'expliquer par davantage de confinement quantique après recuit via une diminution de hauteur ou l'introduction d'Al à l'intérieur des boîtes. Il peut également être lié à une relaxation locale de la contrainte. Il est à noter que l'introduction de Ga dans la barrière (barrière $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) aurait pour effet de décaler vers le rouge l'émission des boîtes GaN (à hauteur de boîte constante).

Toutefois, ces températures de recuits sont sans effet sur les propriétés structurales telles que mesurées par DRX. En particulier, aucun changement n'a été observé après recuit pour des balayages $2\theta - \omega$ autour des raies (0002) de l'AlN, figure 5.9b. Cela implique que la période des super-réseaux demeure constante et que la teneur moyenne en Al et Ga du super-réseau n'a pas non plus évolué. (Cette dernière peut être estimée à partir de la position du pic d'ordre 0. Celle-ci est une mesure du paramètre de maille c moyen du super-réseau.)

Des balayages XRR (réflectivité X) ne montrent pas plus d'évolution après recuit, indiquant également que la périodicité du super-réseau n'évolue pas lors du recuit, figure 5.9c. Le fait qu'une technique de caractérisation montre des changements après recuits alors que la seconde demeure inchangée montre qu'à ces températures de recuit les modifications structurales sont extrêmement localisées. Ces dernières influent sur la localisation excitonique mais les quantités de matières mises en jeu sont trop faibles pour influencer les spectres de diffraction (notamment avec des mesures «classiques» de laboratoire).

Comme on peut le voir, l'évolution de la luminescence des boîtes après recuit est sans doute une compétition entre interdiffusion, réduction de taille (et donc possible accroissement du confinement quantique), effet du champ électrique (effet Stark confiné quantique). Il est à noter que si certains de ces mécanismes ont les mêmes conséquences sur la luminescence, d'autres peuvent avoir des effets antagonistes pour certaines tailles de boîtes. Par exemple, pour de petites boîtes quantiques émettant au-dessus de l'énergie de bande interdite du GaN massif, l'introduction de Ga dans la barrière induirait un décalage vers le rouge de l'émission (diminution du confinement) tandis que la diminution concomitante de la taille des boîtes produirait plutôt un décalage vers le bleu. *A contrario*, pour de grosses boîtes émettant en dessous du gap (déformation de la structure de bande induite par les champs électriques), une diminution de la taille des boîtes (moins de contrainte et accroissement du confinement) et la création d'AlGa_N dans la barrière (diminution du champ électrique) produira seulement un décalage vers le bleu. Cette interprétation est effectuée par analogie avec le cas de boîtes quantiques GaN dans AlN avec ou sans champ électrique (ou de façon quasi équivalente en structure wurzite ou zinc-blende) ainsi que l'émission de boîtes quantiques GaN dans AlGa_N. [FB03]

Étonnamment, on note l'existence d'un décalage vers le bleu de l'émission même pour les recuits à basse température (en particulier à 800 °C, qui est proche de la température typique de croissance de l'AlN en MBE). De plus, le décalage en énergie est le plus important pour les deux recuits réalisés aux plus basses températures.

Le décalage en énergie avant et après recuit est présenté figure 5.6, en fonction de l'énergie de PL avant recuit. Lorsque la taille des boîtes diminue, donc pour des énergies de PL croissantes, on note que le recuit produit d'abord un décalage vers le rouge de l'émission puis vers le bleu. Pour des boîtes quantiques émettant à 2,8-2,9 eV, recuites à 800-1100 °C, on peut supposer que le recuit n'induit aucun décalage en émission.

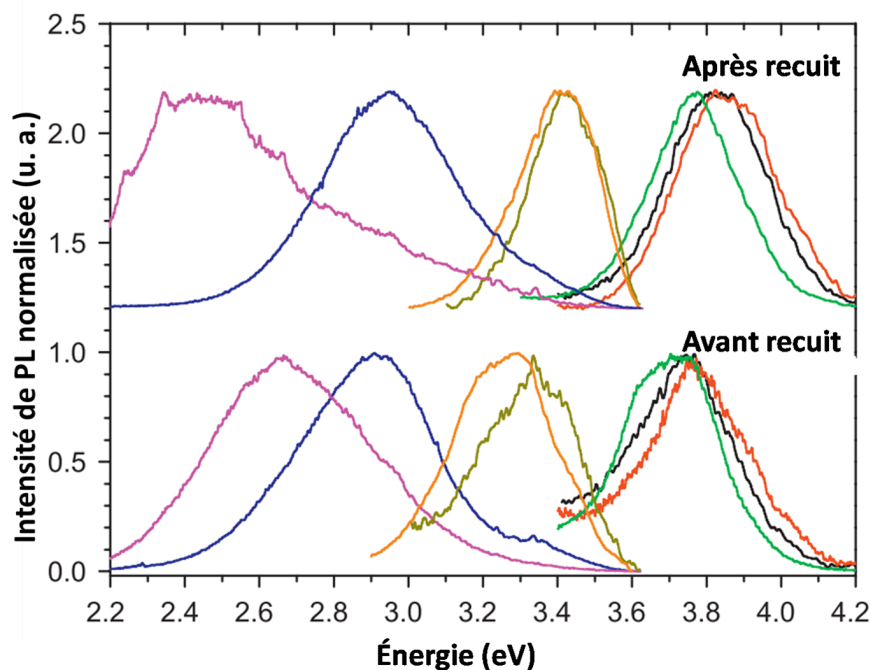


FIGURE 5.4 – PL à 14 K ($\lambda_{exc} = 325$ nm, laser He-Cd pour les hétérostructures émettant sub-3,8 eV, sinon $\lambda_{exc} = 250$ nm) des super-réseaux de boîtes quantiques GaN/AlN, avec et sans recuits.[PNM⁺10]

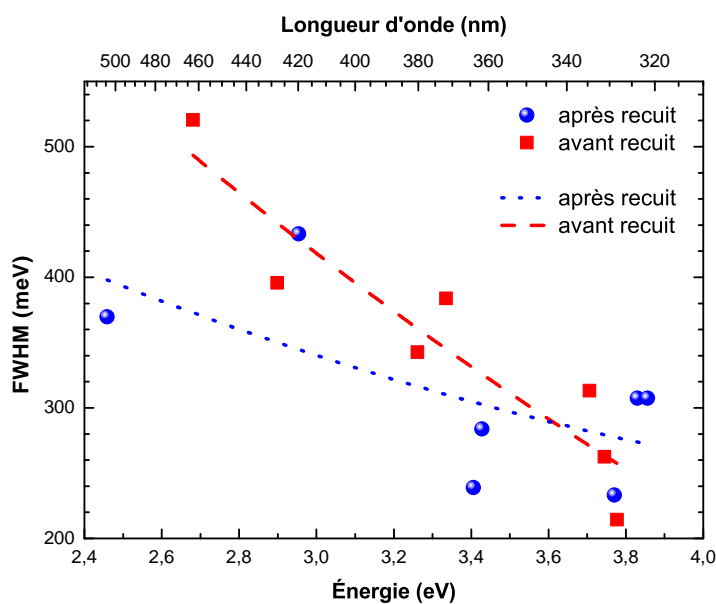


FIGURE 5.5 – Largeurs à mi-hauteur des pics de PL avant et après recuit présentés figure 5.4.

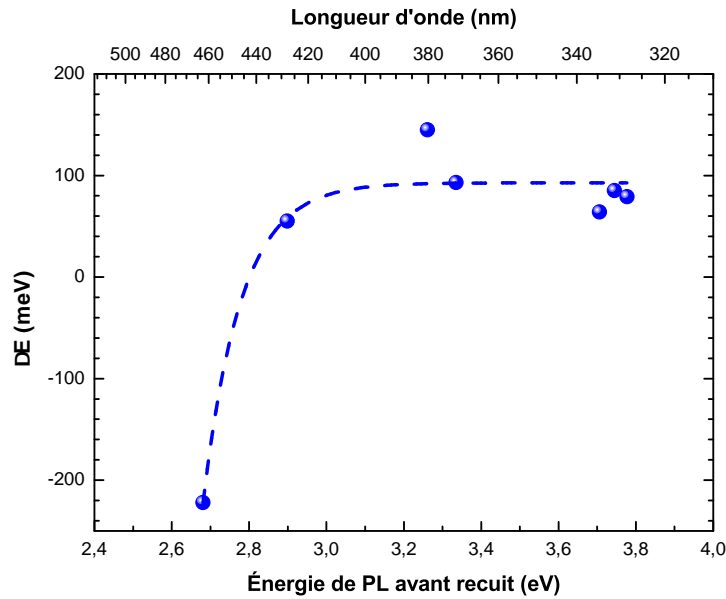


FIGURE 5.6 – Décalages en énergie des pics de PL après recuit présentés figure 5.4.

La figure 5.5 présente la largeur à mi-hauteur des pics de PL, réalisé grâce à un ajustement à une seule gaussienne, avant et après recuit. On note qu’avec ou sans recuit, la largeur des pics a tendance à diminuer lorsque la taille des boîtes décroît. Les largeurs à mi-hauteur sont globalement plus faibles après recuit. Toutefois, il est connu que la largeur des pics de PL augmente aussi avec le nombre de période,[GJM⁺04] ce qui rend difficile des comparaisons entre super-réseaux comportant différents nombres de périodes. De même que l’énergie moyenne d’émission, la FWHM est une compétition entre plusieurs effets, dont la prépondérance dépend de la taille des boîtes (effet de confinement quantique, phénomènes liés à la contrainte comme l’effet Stark confiné quantique). Une largeur d’environ 300 meV est en accord avec les valeurs obtenues pour des super-réseaux comparables (300 meV pour un super-réseau de 20 plans émettant à 2,95 eV [WSP⁺99] ; 300 meV pour des super-réseaux de 20 plans émettant dans la gamme 3,6-4.2 eV [GBAM⁺06] ; de 300 à 600 meV pour des super-réseaux ayant respectivement 10 et 50 plans émettant à 2,5-2,75 eV [GFM⁺04]). Cette valeur élevée est due à un accroissement de la taille des boîtes au cours des périodes du super-réseau, ce qui augmente encore la largeur de la distribution de taille des boîtes (1 plan unique de boîtes quantiques GaN présente une largeur d’environ 100 meV,[WSP⁺99] tandis qu’une boîte unique a une largeur de raie de seulement 5-10 meV.[KHI⁺04]). Aux températures de recuit utilisées, le recuit a donc peu d’effet sur la distribution de taille des boîtes.

Des images HAADF-STEM, réalisées sur le super-réseau émettant à 3,75 eV recuit à 1000 °C, suggèrent que le recuit a bien un effet sur la structure des boîtes quantiques GaN. Des atomes de Ga sont en effet observés au sein de la matrice d’AlN et il semble que ce phénomène se produise plutôt au-dessus des boîtes (figure 5.7). Les atomes d’Al étant beaucoup plus léger que ceux de Ga, il n’est pas possible d’observer leur éventuelle présence au sein des boîtes quantiques par cette méthode de caractérisation.

En conclusion, les décalages vers le bleu («blueshift») ou vers le rouge («redshift»), suivant la taille des boîtes, observés en PL, semblent indiquer que le recuit a plusieurs effets, pouvant être antagonistes. Une interdiffusion Ga/Al entre boîtes quantiques et barrières conduirait à une réduction de taille des boîtes et/ou à la migration d’Al au sein des boîtes quantiques. Ces deux effets causent un blueshift de l’émission mais l’interdiffusion, en introduisant du Ga dans la barrière, peut également réduire le confinement et donc produire du redshift. Le recuit peut également modifier l’état de contrainte et donc influencer sur la magnitude de l’effet Stark confiné quantique (cette modification

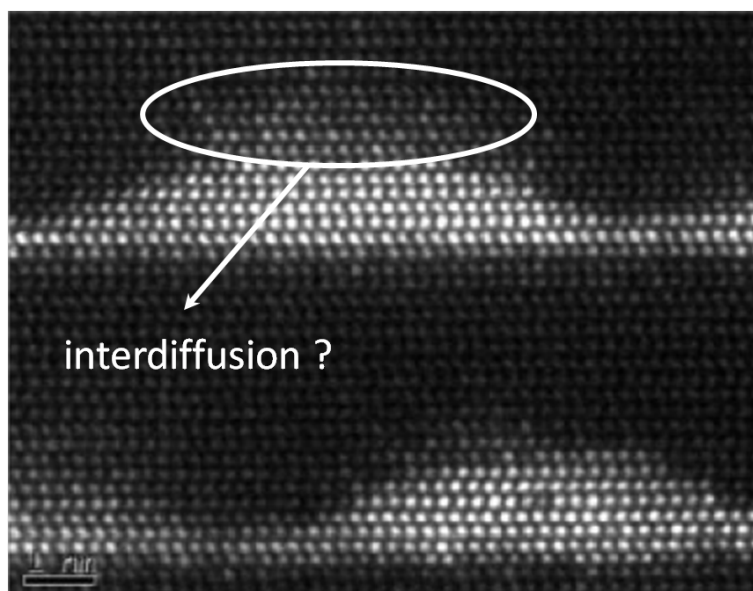


FIGURE 5.7 – Image HAADF-STEM de deux plans de boîtes quantiques GaN/AlN après recuit à 1000 °C. Le Ga apparaît en blanc et l'Al en noir. Les boîtes quantiques croissent sur une couche de mouillage GaN de 2-3 MCs d'épaisseur. Une possible zone d'interdiffusion est indiquée sur l'image.

peut éventuellement avoir lieu par relaxation locale des contraintes sans interdiffusion). De plus, il est possible que la diffusion soit induite par l'état de contrainte (ou la différence d'état de contrainte) de la boîte, de la barrière ainsi que de la couche de mouillage. Afin de tenter d'élucider l'origine des changements observés en PL, nous avons recuit les super-réseaux à de plus hautes températures. Nous espérons ainsi avoir des effets plus marqués, observables par des techniques de diffraction X et nous permettant ainsi d'éclaircir les mécanismes mis en jeu.

Dans un premier temps, l'hétérostructure N^{110} comportant 10 plans de boîtes quantiques (hauteur 3 nm, diamètre 15 nm, émission à 3,25 eV) a été recuite à 1200 °C sous N_2 . Après recuit, l'émission de PL est fortement décalée vers le bleu (émission à 3,65 eV) et il est intéressant de souligner que celle-ci a lieu de part et d'autre du gap du GaN avant et après recuit. Le décalage en énergie avant et après recuit à 1200 °C est d'environ 400 meV (contre 150 meV lors du recuit 1000 °C), confirmant un accroissement des effets du recuit avec la température. Des mesures de réflectivité X ont également été réalisées sur cet échantillon avant et après recuit. Les spectres montrent un grand nombre de satellites, ce qui indique que le recuit à 1200 °C conserve la qualité cristallographique et les interfaces lisses observés pour l'hétérostructures avant recuit ou recuite à 1000 °C. Des mesures de PL en température ont également été réalisées sur ce super-réseau (figure 5.8). Le ratio des intensités de PL avant et après recuit $\frac{I_{300K}}{I_{7K}}$ est respectivement de 25 % et 40 %. La luminescence est donc plus stable en température après recuit. Une plus forte efficacité quantique est en effet attendue pour de petites boîtes quantiques GaN/AlN, à cause d'un fort confinement 3D des porteurs.[GDT⁺11] Le plus fort IQE obtenu après recuit est donc le signe d'un accroissement du confinement des porteurs au sein de la boîte, en accord avec le blueshift observé, ou d'une diminution des phénomènes non-radiatifs. Il est à noter que l'IQE pour des boîtes quantiques est également un phénomène complexe. En effet, ce ne sont pas forcément les plus petites boîtes qui émettent le plus intensément à température ambiante (fort IQE). Par exemple, sur nos échantillons un IQE proche de 100 % est obtenu pour les plus grosses boîtes et de 25 % et 40 % pour les super-réseaux émettant proche du gap du GaN (tableau 5.5), donc une tendance exactement inverse de celle attendue si l'IQE était uniquement liée aux effets de confinement. L'énergie du pic de PL après recuit est assez fortement décalée vers le rouge lorsque la température de mesure passe de 14 K à l'ambiante ($\Delta E = 30$ meV) alors que l'on s'attendrait à un décalage de seulement 5-6 meV dans le cas de boîtes libres de défauts structuraux et sans localisation

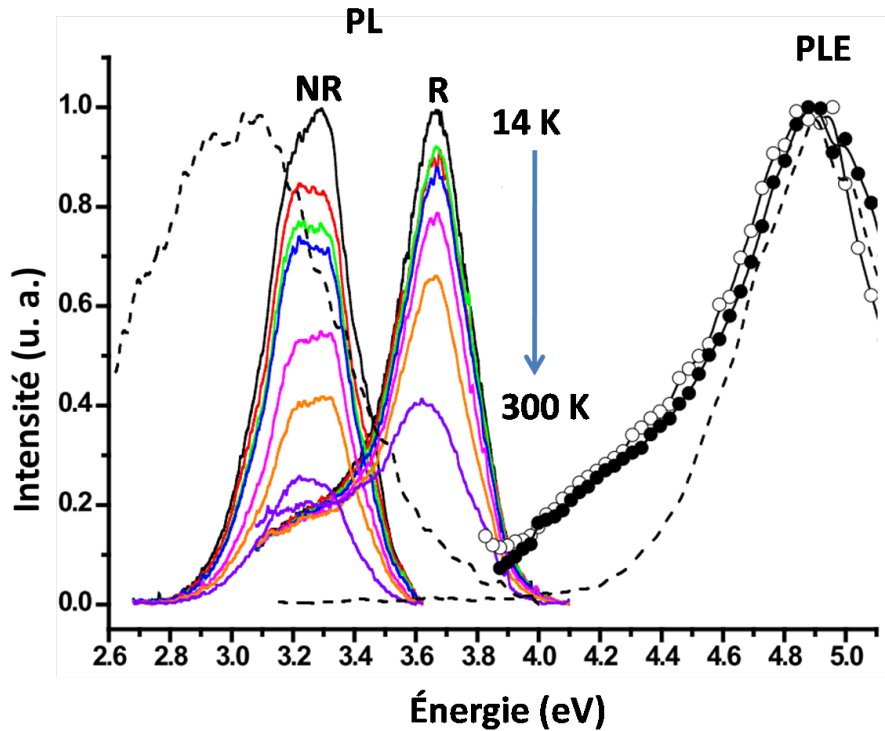


FIGURE 5.8 – PL résolue en température ($\lambda_{exc} = 325$ nm) pour le super-réseau N1110 non recuit (NR) et recuit (R) à 1200 °C. Spectres de PLE à l’ambiante, détection sur le pic d’émission des boîtes quantiques GaN, pour le même échantillon (R : symboles ouverts ; NR : symboles pleins). Des spectres de PL (bande de défaut à 3 eV) (à gauche) et PLE (détection sur le pic de la bande de défaut) (à droite) d’une couche AlN sont également présentés (traits pointillés). D’après [PMF⁺11].

additionnelle sur des fluctuations de potentiel.³ Ainsi, pour les boîtes non recuites, le décalage en énergie est apparemment très faible (mais difficile à estimer car le pic n’est pas mono-gaussien). La présence de fluctuations de potentiel après recuit peut être liée à la création de défauts structuraux, ou à la création de centres de localisation au sein de la boîte (fluctuation d’état de contrainte, insertion non-uniforme d’Al, variation de hauteur). La création de localisation supplémentaire serait en accord avec l’augmentation de l’IQE après recuit.

Les spectres d’excitation de la photoluminescence (PLE) sont quasi identiques avant et après recuit, suggérant que les mécanismes de peuplement des boîtes ne sont pas impactés par le recuit (figure 5.8). Avant comme après recuit, les courbes de PLE montrent un pic principal à 4,9 eV, s’élargissant vers les basses énergies avec un épaulement marqué à 4,1-4,2 eV. La bande à basse énergie est attribuée à l’absorption par des états excités de la boîte quantique. Le pic à haute énergie est généralement attribué au transfert depuis la couche de mouillage. Néanmoins, comme le montre le spectre de PLE correspondant à une couche d’AlN et présentant également un pic à 4,9 eV, il est possible que les boîtes soient alimentées par de l’absorption sur une bande de défaut de l’AlN présent dans le substrat, les barrières ou la couche de protection.[PMF⁺11]

Stabilité du super-réseau envers des recuits à 1000-1200 °C

La stabilité de la structure des super-réseaux vis-à-vis de recuits allant jusqu’à 1200 °C a été établie. Des mesures de RBS/C en incidence rasante sur un super-réseau non recuit montrent des pics à

3. Cette dernière valeur est calculée en assimilant la boîte quantique à du GaN massif et en utilisant une équation de Varshni pour décrire l’évolution de l’énergie de luminescence avec la température : $E(T) = E(14\text{ K}) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$ avec $\alpha_{GaN} = 0,6\text{ meV.K}^{-1}$ et $\beta = 600\text{ K}$.

Réf.	N0989	N0987	N1109	N1110
E_{PL} (eV)	2,65	2,9	3,3	3,3
IQE	1	1	0,4	0,25

TABLE 5.5 – IQE pour les super-réseaux de boîtes quantiques GaN/AlN non recuits.

des énergies correspondant au Ga pour chaque plan de boîtes (5.9a). Ces pics sont préservés lorsque un recuit est effectué à 1000 °C et 1100 °C. Des mesures en DRX pour des scan $2\theta - \omega$ sur la raie (0002) et en XRR montrent peu de variation avant et après recuit à 1100 et 1200 °C. En particulier, les pics satellites du super-réseau sont systématiquement maintenus malgré le recuit. La structure globale (sa périodicité) du super-réseau GaN/AlN n'est donc pas modifiée par une température de recuit allant au moins jusqu'à 1200 °C. Cela est dû à l'effet protecteur des couches d'AlN présentes au sein du super-réseau et en couche de protection à la surface. Il a en effet été montré dans le cas du recuit d'une couche 2D de GaN qu'une couche de protection d'AlN de seulement 10 nm est suffisante pour empêcher toute dégradation (amorphisation, désorption de l'azote). Cela est valable au moins jusqu'à une température de 1300 °C. [LWA⁺04] De telles couches fines d'AlN (épaisseurs inférieures à la centaine de nm) ont montré leur efficacité à protéger des couches de GaN au moins jusqu'à 1400 °C. [ZHB⁺98][CAS⁺98][FYHJ02][FYRH05][NMO⁺06] Il est donc possible d'envisager «sereinement» des recuits de super-réseaux jusqu'à des températures de 1400-1500 °C. Au-delà de ces températures, une dégradation de l'AlN est à craindre, pouvant entraîner la destruction du super-réseau (sous vide, l'AlN commence à se décomposer à 1800 °C et s'oxyde en profondeur sous air à partir de 1400 °C).

Analyse DRX de l'effet d'un recuit à 1100 °C sur un super-réseau BQs GaN/AlN

L'hétérostructure N1431 a été recuite à 1100 °C. Cet échantillon a pour particularité de comporter des boîtes quantiques de petites dimensions (hauteur environ 2 nm), ainsi qu'un espaceur d'AlN fin (seulement 4,5 nm). Cela permet d'espérer avoir des boîtes quantiques corrélées verticalement et présentant des pics satellites en DRX éloignés (puisque la période est petite). Une représentation tridimensionnelle d'une cartographie de l'espace réciproque est présentée figure 5.10. Elle permet en particulier d'identifier deux contributions de type super-réseaux : l'une de la couche de mouillage et l'autre des boîtes quantiques.

Des cartographies de l'espace réciproque avant et après recuit ont également été réalisées sur cet échantillon en utilisant la sensibilité chimique offerte par la technique MAD. La région correspondant au super-réseau couche de mouillage est contrainte par l'AlN et les pics satellites correspondent à la valeur de paramètre de maille dans le plan de l'AlN relaxé. L'amplitude du signal non-anomal (Al + N) est la plus forte pour ce super-réseau, ce qui est attendu vu que cette région comporte davantage d'Al que la contribution boîte quantique + espaceur AlN. Le super-réseau boîte quantique GaN est décalé vers le paramètre de maille dans le plan du GaN relaxé. Cette région comporte également une faible composante du signal Al. Les deux contributions comportent un fort signal anomal (Ga), ce qui semble confirmer l'attribution de chaque contribution à leurs super-réseaux respectifs.

Nous avons ensuite réalisé des mesures DAFS sur la raie 3032 afin de savoir si un recuit à 1100 °C modifiait l'environnement local des atomes de Ga, au sein d'un volume isocontraint. La réflexion 3032 a été choisie afin de séparer en H les deux contributions du super-réseau. Deux zones ont été sélectionnées pour le DAFS sur les pics correspondant à la contribution boîtes quantiques GaN : l'une proche du pic AlN (pic d'ordre 0, SL0) et une seconde proche du 1er pic satellite (SL1) du super-réseau. Ces deux zones de pointés correspondent à deux états de contrainte du GaN : la première proche de l'état de contrainte de l'AlN et la seconde proche du GaN relaxé. La figure 5.12 montre

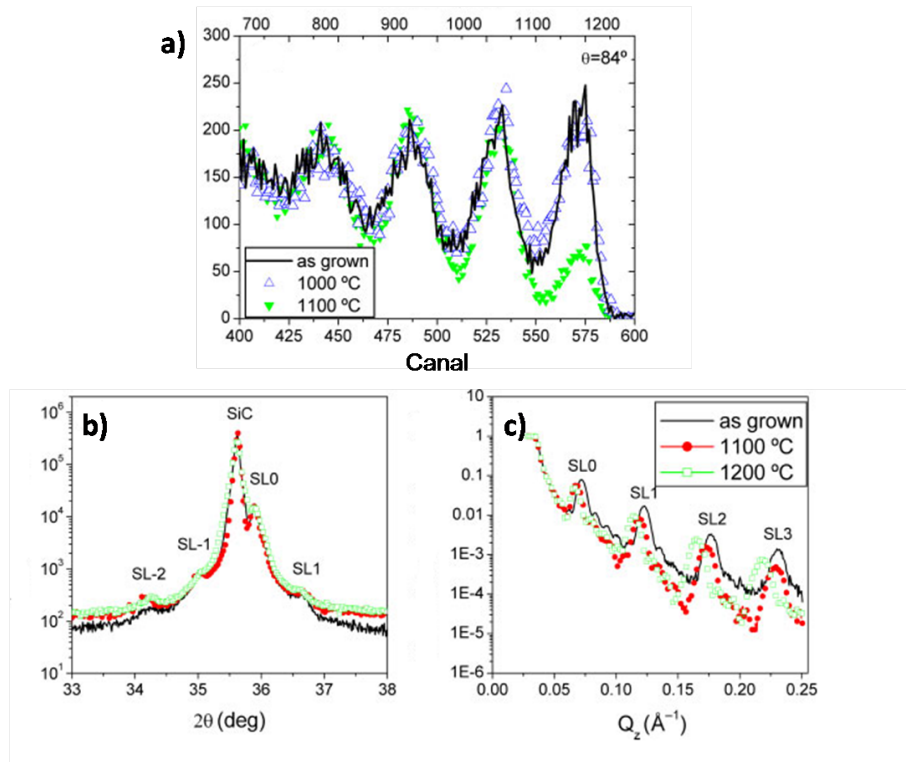


FIGURE 5.9 – a) RBS/C en incidence rasante avant et après recuit à 1000 °C et 1100 °C. Les pics correspondent à la rétrodiffusion sur le Ga de chaque plan de boîtes quantique GaN. L’absence de couche de protection en surface sur cette hétérostructure explique la disparition du premier pic de surface lors du recuit à 1100 °C (évaporation du plan de boîtes). Le signal ne varie pas pour les autres plans malgré le recuit, montrant l’absence de modifications importantes dans la structure. b) balayage $2\theta - \omega$ autour de la raie (0002) du super-réseau. Le nombre, la position et l’intensité des pics satellites demeurent inchangés malgré des recuits à 1100 et 1200 °C. De même, le pic moyen SL0 ne varie pas, signe que la composition moyenne demeure inchangée. c) Balayages XRR. D’après [MLF⁺ 10].

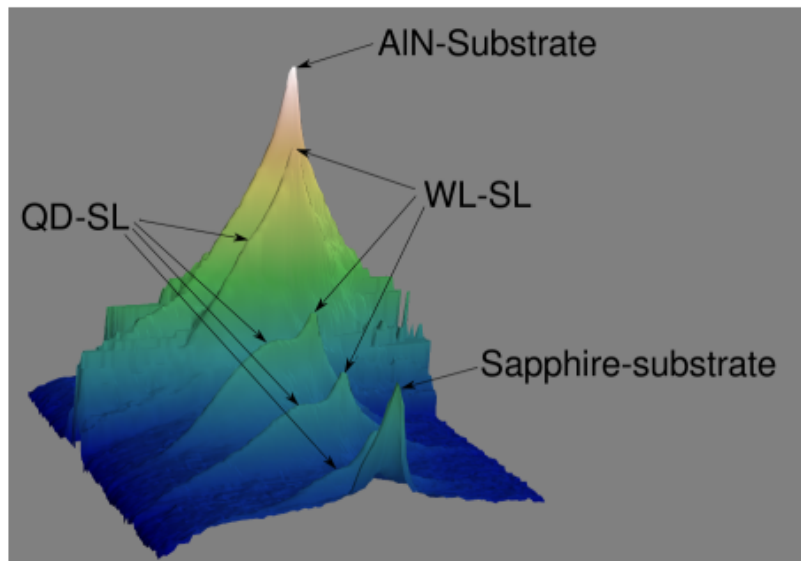


FIGURE 5.10 – Cartographie de l’espace réciproque autour de la réflexion $10\bar{1}5$ de l’AlN pour le super-réseau N^{1431} (non-recuit). Les contributions boîtes quantiques + AlN (QD-SL) et couche de mouillage + AlN (WL-SL) sont indiquées.

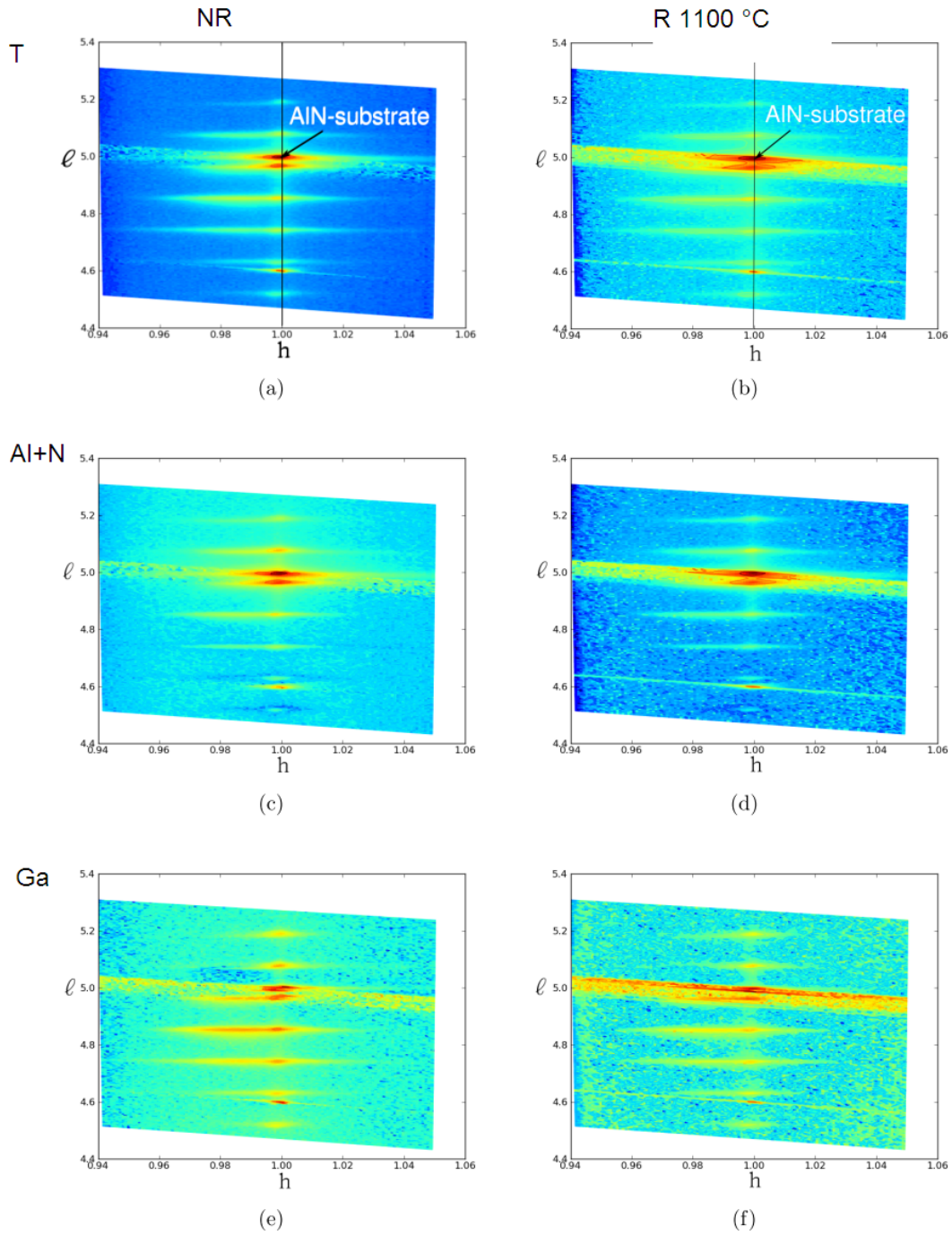


FIGURE 5.11 – Cartographie MAD de l'espace réciproque autour de la réflexion $10\bar{1}5$ de l'AlN pour le super-réseau N^{1431} , avant (a,c,e) et après recuit 1100 °C (b,d,f). (a,b) signal total, (c,d) signal non-anomalous Al+ N et (e,f) signal anomalous Ga.

Barrière AlN (nm)	GaN déposé (MC)	Hauteur estimée des BQs/QWs GaN (nm)	Nombre de période	Températures de recuit (°C)	Réf
13,5	7	7,2	120	800/1000/1200/1300	N1303
4	2	0,5	50		N1442

TABLE 5.6 – Caractéristiques du super-réseau de boîtes quantiques GaN/AlN N1303 et du super-réseau de puits quantiques GaN/AlN N1442.

que les oscillations DAFS après recuit sont identiques pour les deux zones de pointé, ce qui laisse à penser que l'effet du recuit à 1100 °C est très faible sur la structure locale des boîtes quantiques.

5.2.2 Recuits à 1300 °C

Différents morceaux d'un super-réseau ont été recuites à 800, 1000 et 1200 °C (^{N1303}, table 5.6). Le recuit à 800 °C n'ayant aucun effet sur les propriétés structurales et optiques, cet échantillon a ensuite subi un second recuit à 1300 °C. Pour ce super-réseau, l'épaisseur de GaN déposé étant importante, on s'attend à ce que les boîtes quantique soient de grandes dimension et corrélées verticalement. Les recuits ont été effectués sous N₂ durant 20 min, et 30 nm d'AlN ont été déposés en surface du super-réseau comme couche de protection.

La période du super-réseau a été mesurée par DRX sur des balayages $2\theta - \omega$ pour toutes les températures de recuit. Elle est d'environ 12,5 nm, donc proche de l'épaisseur nominale. Pour des températures jusqu'à 1300 °C, la structure globale du super-réseau n'est donc pas dégradée (figure 5.13).

La cartographie de l'espace réciproque autour de la réflexion $10\bar{1}5$ de l'AlN du super-réseau ^{N1303} non recuit présente deux séries de pics satellites (figure 5.15). L'un est aligné en H avec l'AlN quasi-relaxé ($H = 0,999$ u.r.r.) et le second est situé à une plus basse valeur de H ($H = 0,989$ u.r.r.). La première série de pics est assignée au super-réseau couche de mouillage et la seconde au super-réseau uniquement constitué du super-réseau boîtes quantiques GaN corrélées verticalement. L'assignation de la première série de pic a la contribution de la couche de mouillage a été confirmée par des balayages réalisés sur un super-réseau comprenant uniquement des couches de mouillage GaN dans AlN (*i. e.* un super-réseau de puits quantiques GaN 0,5 nm dans AlN^{N1442}). Comme attendu, on observe bien dans ce cas une série de pics satellites allignés suivant $H \approx 1$ u.r.r. (figure 5.14).

Une intégration du signal le long de L a ensuite été réalisée (figure 5.16) sur la cartographie figure 5.15, ainsi que sur une cartographie réalisée après recuit à 1300 °C. Bien que la position des pics n'évolue pas (puisque la période reste constante), on constate une variation de l'intensité des pics satellites avant et après recuit.

La fonction enveloppe passant par les maxima d'intensité des pics satellites est décalée vers la valeur de l'AlN relaxé ($L = 5$ u.r.r.). Ces maxima, avant comme après recuit, sont décalés de la position correspondant au GaN relaxé, ce qui souligne l'influence de l'AlN sur l'état de contrainte du GaN des boîtes quantique et de la couche de mouillage. Toutefois, l'intégration selon L ayant été réalisé sur toute la longueur du détecteur linéaire, il n'est pas possible de séparer la contribution purement couche de mouillage GaN de celle purement boîtes quantique GaN. Néanmoins, cela prouve que le recuit à 1300 °C a bien un effet sur l'état de contrainte moyen du super-réseau.

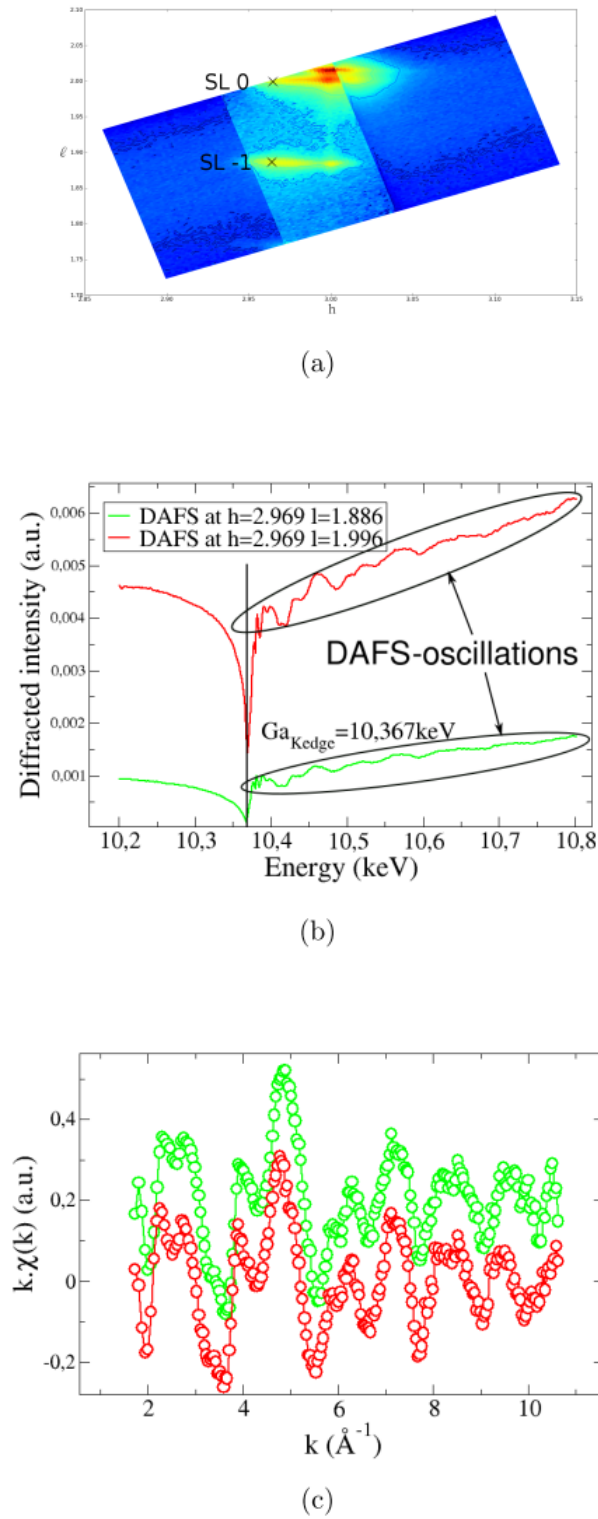


FIGURE 5.12 – a. Cartographie de l’espace réciproque autour de la réflexion $30\bar{3}2$ de l’AlN pour le super-réseau N^{1431} recuit à 1100 °C. Les deux zones de pointé DAFS sont indiquées par des croix : ($H = 2,969$, $K = 0$, $L = 1,995$) et ($H = 2,969$, $K = 0$, $L = 1,881$). (b,c). Spectres DAFS pour les deux zones de pointé.

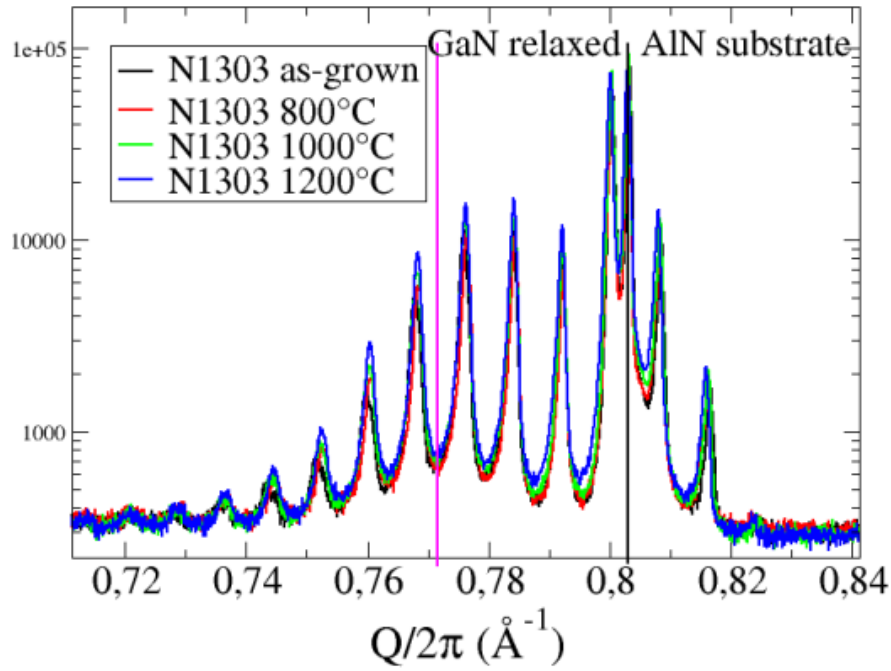


FIGURE 5.13 – Balayages $2\theta - \omega$ autour de la reflection 0004 de l'AlN pour le super-réseau N^{1303} non-recuit et recuit à 800/1000/1200/1300 °C.

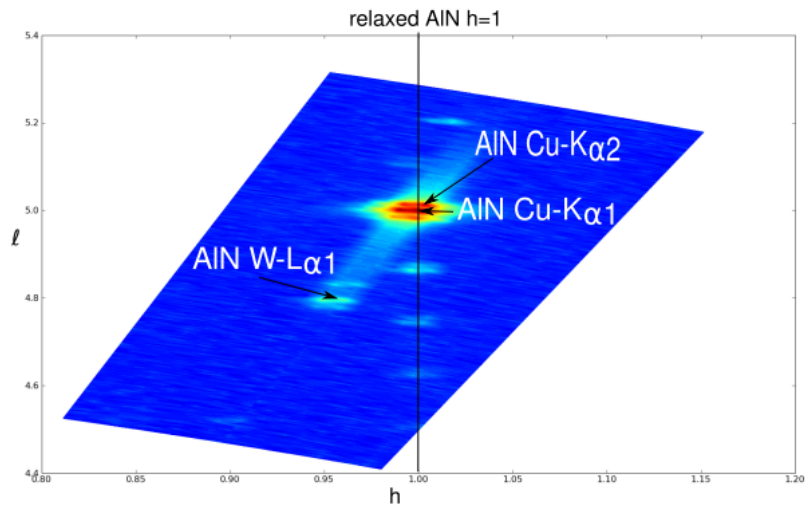


FIGURE 5.14 – Cartographie de l'espace réciproque autour de la reflection $10\bar{1}5$ de l'AlN pour le super-réseau N^{1442} de couches de mouillages GaN /AlN. Les pics satellites du super-réseau sont alignés suivant la position de l'AlN relaxé ($H = 1$ u.r.r.).

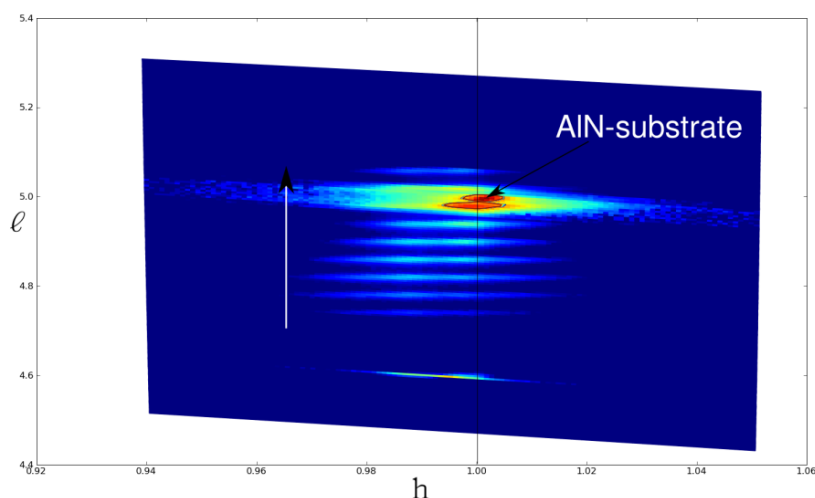


FIGURE 5.15 – Cartographie de l’espace réciproque autour de la réflexion $10\bar{1}5$ de l’AlN pour le super-réseau N^{1303} GaN /AlN. On distingue bien deux séries de pics satellites l’un aligné suivant $H \approx 1$ u.r.r et l’autre décalé vers une plus petite valeur de H .

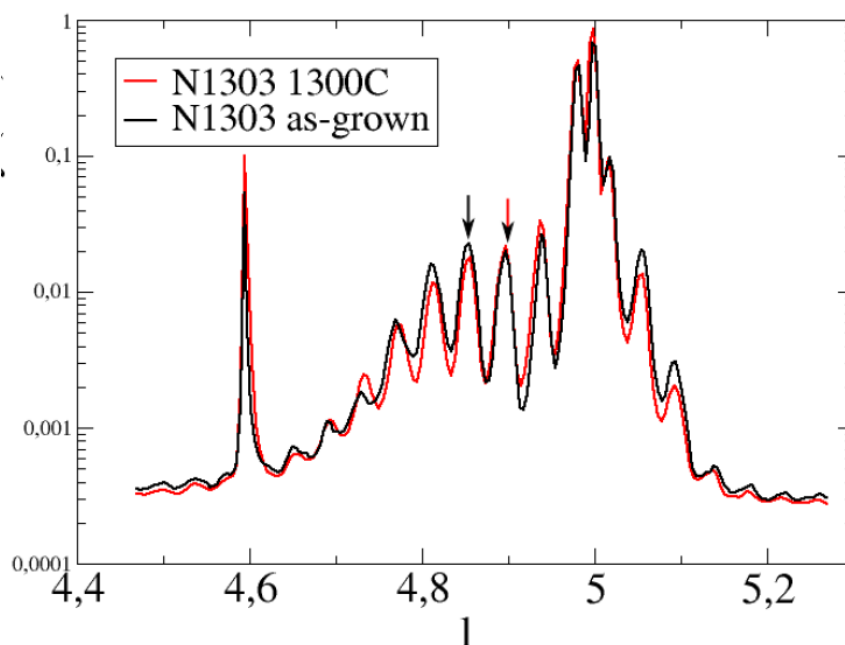


FIGURE 5.16 – Intégration suivant L de la cartographie figure 5.15 (indiquée par une flèche sur la cartographie). Les flèches indiquent les positions des maxima de la fonction enveloppe avant et après recuit à $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

barrière AlN (nm)	GaN (MC)	période SR		nombre de périodes	températures de recuit (°C)	Réf.
		déposé	hauteur des BQs (nm) ^a			
13	4		2,5 nm	100	1100, 1522, 1741	N1368
7	5		3 nm	172	1700	N1473

^a Estimée d'après l'énergie du pic de PL ($E = 3,67 \text{ nm}^{N1368}$ et $E = 3,37 \text{ nm}^{N1473}$)

TABLE 5.7 – Paramètres de croissance et caractéristiques (hauteurs des boîtes , températures de recuit) des super-réseaux N1368 et N1473.

5.2.3 Recuits à 1500-1750 °C

Afin d'amplifier l'effet du recuit, nous avons recuit à de plus hautes températures, toujours sous N_2 , des super-réseaux de boîtes quantiques GaN dans AlN. La température de recuit maximale a été de 1750 °C.

Deux super-réseaux ont été étudiés (Réf. N1368 et N1473), le second présentant des boîtes quantiques de taille supérieure au premier. Les caractéristiques de ces deux super-réseaux sont détaillées table 5.7.

Photoluminescence à $\lambda_{excitation} = 193 \text{ nm}$ et 244 nm

Après un recuit à 1100 °C, la photoluminescence de l'hétérostructure $N1368$ ne présente aucun décalage. De plus, l'allure des spectres avant et après recuit est similaire, on note tout au plus un léger décalage de l'émission de la bande de défaut (à 496 nm avant recuit et 500-520 nm après recuit). L'intensité de PL est légèrement supérieure après recuit (x 1,6). L'effet du recuit à cette température est donc faible voir inexistant (les différences observées en PL pouvant s'expliquer par une inhomogénéité de l'échantillon). Lors d'un recuit à 1522 °C , l'émission de PL présente un décalage franc vers les hautes énergies ($\Delta\lambda \approx -10 \text{ nm}$). On note aussi que l'allure du spectre à basse énergie est modifiée par le recuit. Il n'y a plus de bande de défaut à 500 nm (2,5 eV), en revanche une nouvelle bande apparaît à 560 nm (2,2 eV). Un recuit à 1741 ° sur cette même structure supprime toute luminescence des boîtes quantiques et on n'observe plus aucune luminescence dans la gamme 250-750 nm. On peut d'ors et déjà supposer qu'à cette température, le super-réseau est détruit.

Des mesures de PL avec une excitation à $\lambda = 193 \text{ nm}$ ont également été réalisées sur l'échantillon N1368 recuit aux températures de 1522 °C et 1741 °C (figure 5.18).

Il est au premier abord évident que les spectres de PL diffèrent grandement suivant que l'excitation est réalisée au-dessus du gap de l'AlN massif ($\lambda_{excitation} = 193 \text{ nm}$) ou entre ceux du GaN et de l'AlN massif, ainsi qu'au-dessus de celui des boîtes quantiques et de la couche de mouillage GaN ($\lambda_{excitation} = 244 \text{ nm}$). Pour l'excitation à plus haute énergie, l'absorption a donc lieu en grande partie dans l'AlN. Le fait que l'AlN soit majoritairement excité explique sans doute la bande de forte intensité à 3,1-3,2 eV (390-400 nm), sans doute liée à de l'émission via des défauts profonds de l'AlN. Pour le recuit à 1522 °C, on note la présence de deux épaulements à environ 3,7 eV et 4,7 eV ; le premier peut être attribué à la luminescence des boites quantiques tandis que le second est attribuable à la PL de la couche de mouillage. Cette dernière est l'équivalent d'un puits quantique fin GaN d'épaisseur 2 MC. Il est possible que la forte intensité de luminescence de la bande de défauts soit consécutive au recuit, avec par exemple l'incorporation d'impuretés (en particulier de l'oxygène) ou la création de lacunes d'Al dans l'AlN.

Après recuit à 1741 °C, on note l'apparition d'un pic fin à haute énergie (5,85 eV), proche du gap de l'AlN (figure 5.19). Ce pic est soit la signature de la création d'un alliage d'AlGaIn (très riche en

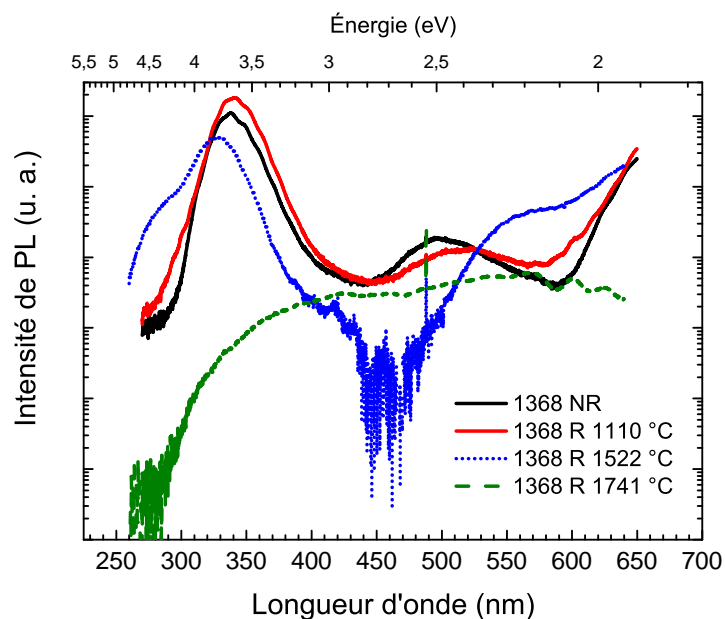


FIGURE 5.17 – PL à 5 K ($\lambda_{excitation} = 244$ nm) de l'hétérostructure N1368 non-recuite (trait plein noir) et recuite à 1100 °C (trait plein rouge), 1522 °C (pointillés bleus) et 1741 °C (tirets verts).

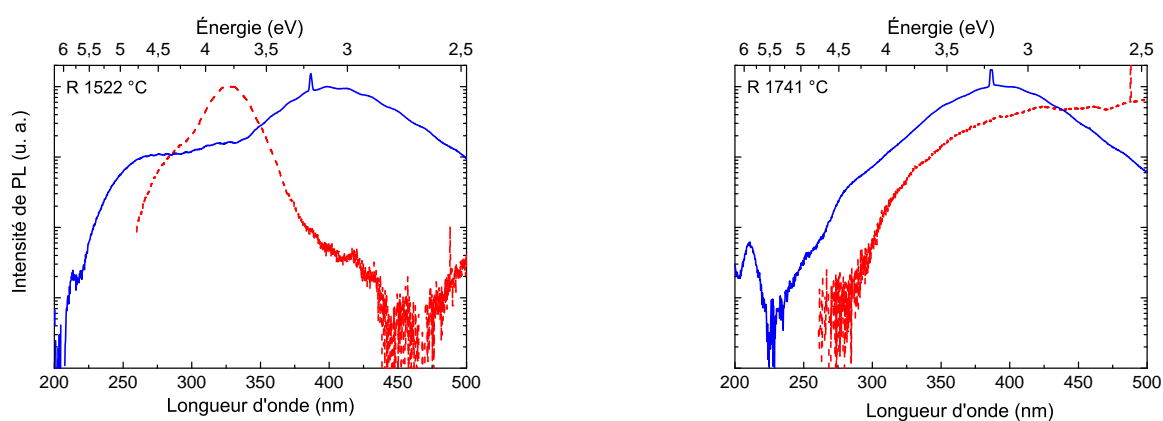


FIGURE 5.18 – PL à 5 K ($\lambda_{excitation} = 193$ nm) de l'hétérostructure N1368 recuite à 1522 °C et 1741 °C (trait pleins bleus). Pour comparaison, sont également présentés les spectres réalisés à $\lambda_{excitation} = 244$ nm (tirets rouges).

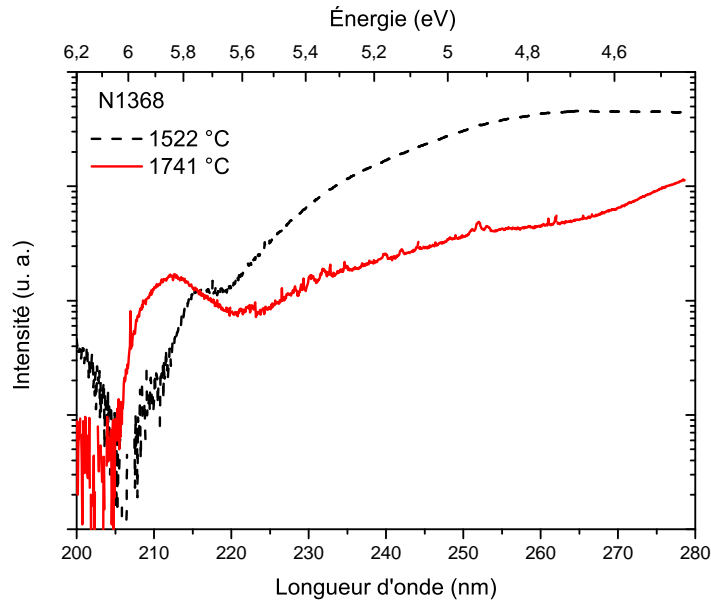


FIGURE 5.19 – PL à 5 K ($\lambda_{excitation} = 193$ nm) de l'hétérostructure N1368 recuite à 1522 °C (traits pointillés noirs) et 1741 °C (trait plein rouge).

Al, aux alentours de 90 %), soit une émission de type exciton lié à un donneur (D_0, X) en bord de bande de l'AlN. Le donneur serait de l'oxygène incorporé dans la couche et agissant comme donneur d'électron avec un niveau d'énergie proche de la bande de conduction («shallow donor»). La disparition de la luminescence du super-réseau implique néanmoins que du Ga est disponible suite au recuit à 1741 °C. Soit celui-ci a complètement désorbé, soit il n'occupe plus une position cristallographique (amorphisation), soit il y a eu interdiffusion Al/Ga permettant la formation d'AlGa_N.

Des images en MEB-STEM réalisées sur le super-réseau N^{1473} recuit à 1700 °C montrent la présence de cristallites riches en Ga (la composition exacte est indéterminée) de diamètre 10-20 nm au sein d'une matrice d'Al(Ga)N contenant 1-2 % de Ga (figure 5.20). Cela tend à prouver qu'à des températures de recuit élevées (*i. e.* 1700-1750 °C), la périodicité du super-réseau GaN/AlN est perdue mais que du Ga reste au sein de la couche (soit dans la matrice AlN soit sous forme de cristallites).

Sur des images STEM champ sombre (figures 5.21 et 5.22), on constate que la périodicité selon \vec{c} du super-réseau N^{1473} recuit à 1741 °C est perdue. La corrélation verticale semble en revanche conservée ; on constate la disparition totale des couches de mouillage GaN.

Une image STEM en champ clair (donc avec cette fois le Ga en noir) d'une cristallite montre bien l'absence de couche de mouillage ainsi que le changement profond de morphologie entre ces cristallites et les boîtes quantiques SK GaN (figure 5.23). D'autre part, ces cristallites sont bien des cristaux orientés selon \vec{c} , comme le montre la continuité du réseau cristallin entre matrice (d'ailleurs il n'y a pas d'amorphisation de cette dernière) et cristallites. Les cristallites présentent en effet des facettes principales à 90 ° ainsi que des facettes tronquant les quatre angles délimités par les facettes à 0 et 90 °. Ces facettes ne sont pas inclinées à 30 ° par rapport au plan c , mais d'environ 60-70 °. Ce ne sont donc pas des facettes $\{1\bar{1}03\}$ comme le sont celles des boîtes quantiques GaN/AlN. Il y a donc un fort ré-arrangement de la matière au cours du recuit à 1741 °C avec non seulement une interdiffusion Al/Ga, mais également une évolution vers un nouvel état d'équilibre de la morphologie des cristallites riches en Ga. En première interprétation, on peut noter que l'apparition de facettes verticales est une caractéristique générale des croissances à haute température de GaN orienté [0001]. Par exemple, les flancs de nanofils GaN (MOCVD et MBE) sont des facettes $\{1\bar{1}00\}$. [CLSG06][LSR⁺08][VDK⁺11] En MOCVD, il a été montré que l'utilisation de hautes températures de croissance pour le GaN favorisait l'apparition de facettes $\{1\bar{1}00\}$, au dépend de facettes $\{1\bar{1}01\}$. [AKA⁺98] Cette élévation de la

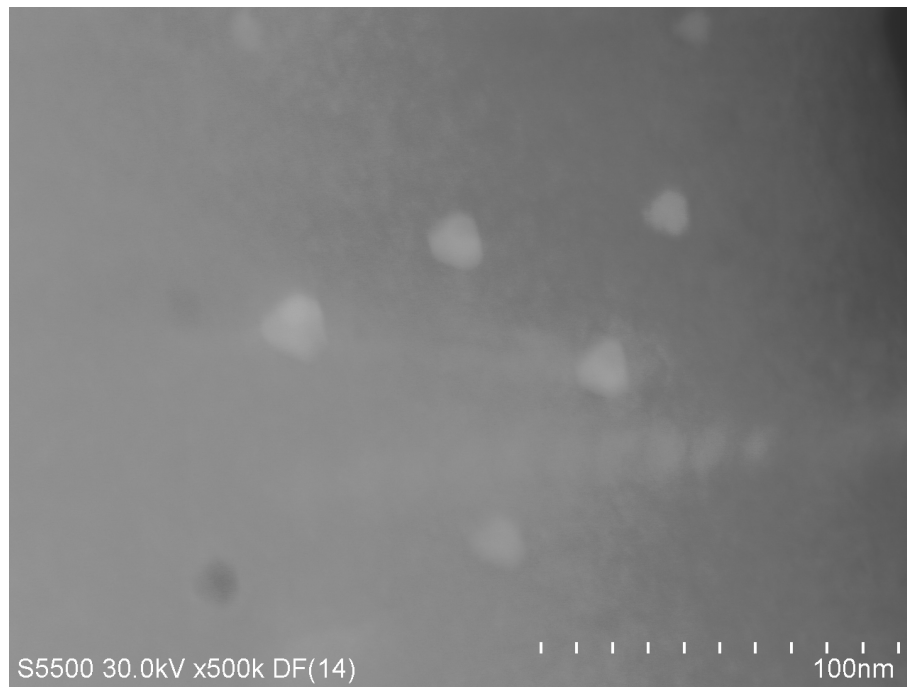


FIGURE 5.20 – Image MEB-STEM en champ sombre (réalisée par C. Bougerol) du super-réseau N1473 recuit à 1741 °C. Les zones claires correspondent aux éléments les plus lourds (Ga).

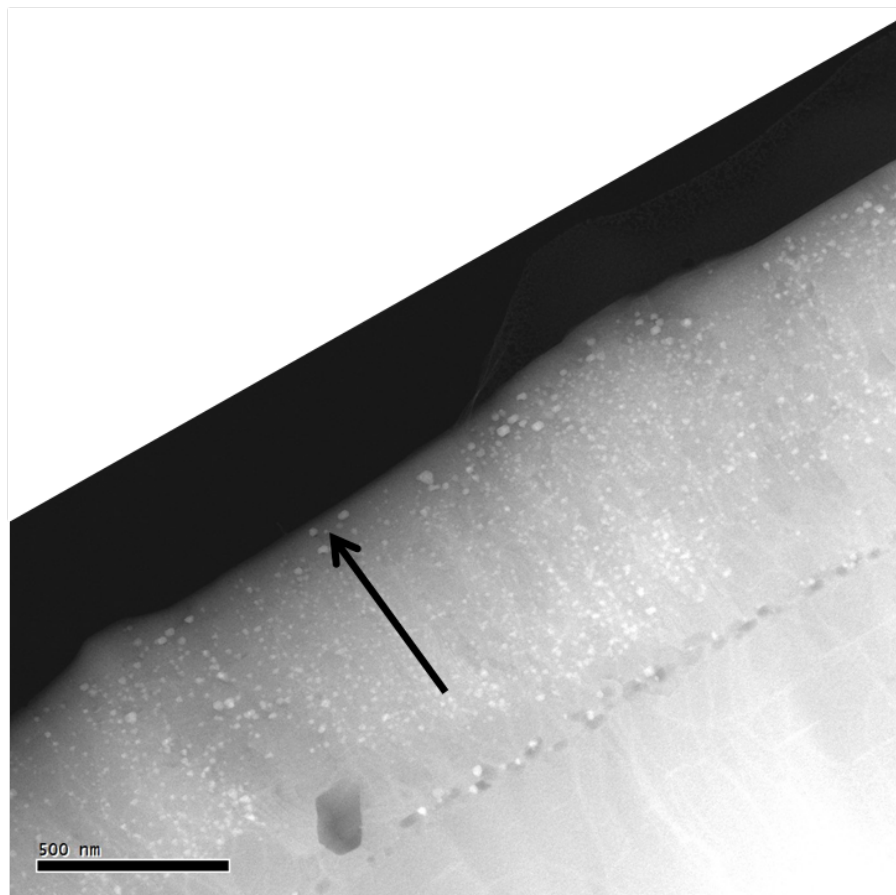


FIGURE 5.21 – Image STEM-HAADF (réalisée par C. Bougerol) du super-réseau N1473 recuit à 1741 °C. Les zones claires correspondent aux zones riches en Ga. La flèche indique la direction perpendiculaire au substrat (\vec{c}). La matrice contient quelques pourcents de Ga et les îlots sont très riches en Ga.

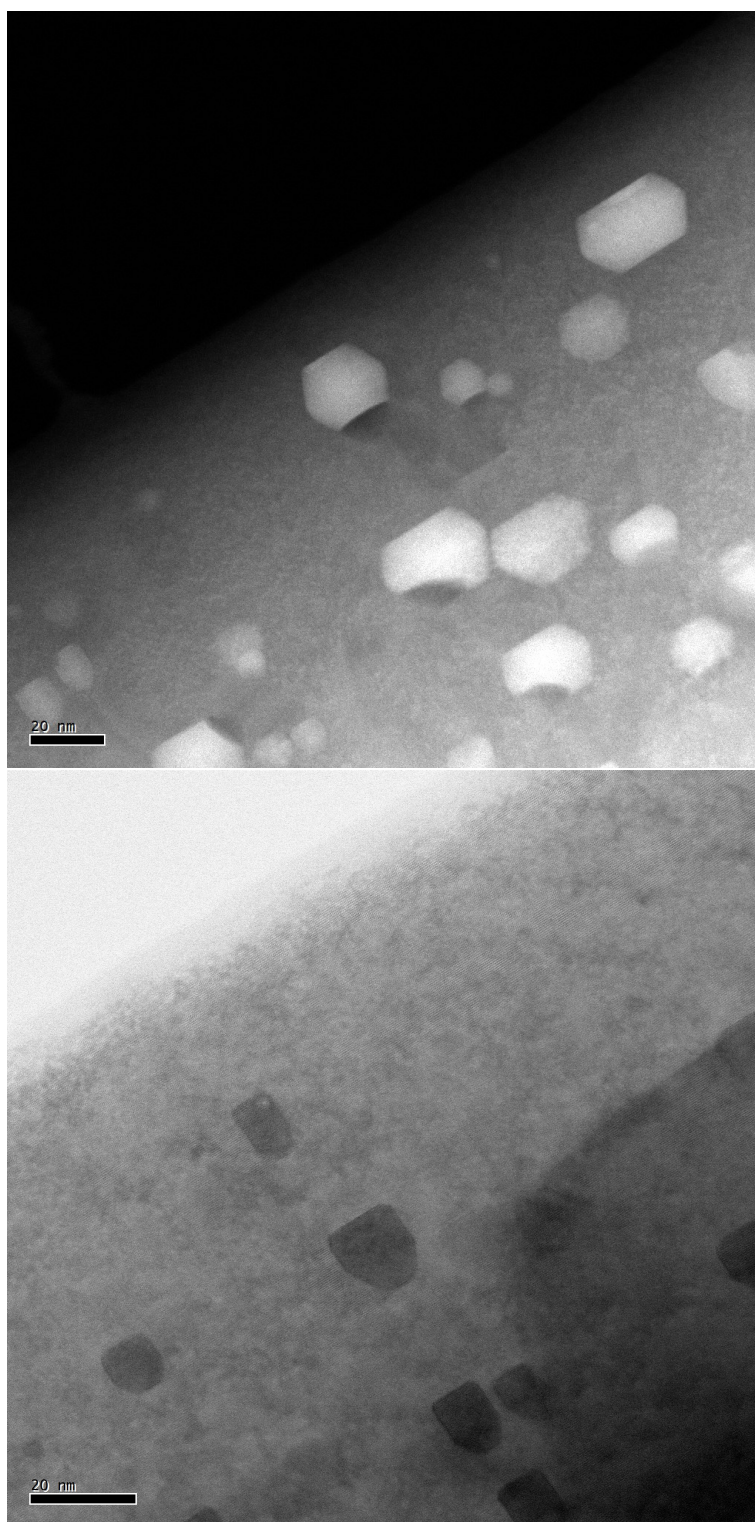


FIGURE 5.22 – Images HR-STEM (réalisées par C. Bougerol) du super-réseau N1473 recuit à 1741 °C. En haut, image HAADF sur laquelle les zones claires correspondent aux zones riches en Ga (image champ sombre) et en bas le contraste est inversé (image champ clair). On note la présence de facettes marquées, avec pour la première image une prédominance de facettes verticales et pour la seconde des facettes inclinées d'environ + 60 °et - 60 °par rapport au plan (0001).

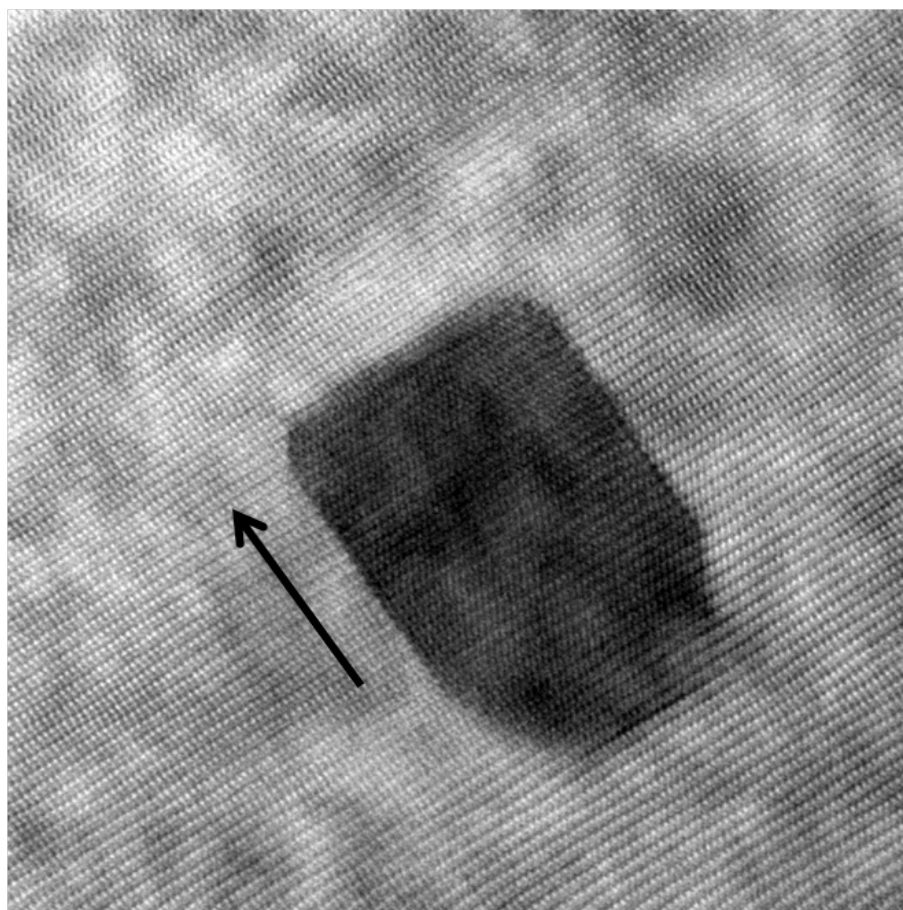


FIGURE 5.23 – Image HR-STEM champ clair (réalisée par C. Bougerol) d’une cristallite du super-réseau N1473 recuit à 1741 °C. Les zones sombres correspondent aux zones riche en Ga. La flèche indique la direction perpendiculaire au substrat (\vec{c}).

température permet de se rapprocher de l’équilibre thermodynamique. Ainsi, à l’équilibre thermodynamique (donc en considérant uniquement les énergies de surface sans influence de la cinétique), les plans favorisés thermodynamiquement sont, par ordre d’énergies de surface, les plans (0001), $\{1\bar{1}00\}$ et $\{1\bar{1}01\}$. [JSS09b] Le plan $\{1\bar{1}01\}$ faisant un angle de 60 ° avec le plan (0001), il est probable que les facettes minoritaires observées dans les cristallites après recuit à 1741 °C soit de ce type. Globalement, on peut supposer que l’effet du recuit à très haute température est de ramener le GaN vers son état d’équilibre thermodynamique (donné par son diagramme de Wulff) avec des cristallites comprenant principalement des plans (0001) ainsi que des facettes $\{1\bar{1}00\}$ (et également des facettes $\{1\bar{1}01\}$ et $\{1\bar{1}0\bar{1}\}$).

Diffraction X de super-réseaux avant et après recuit

Des cartographies de l’espace réciproque (RSM, «Reciprocal Space Map») en DRX sous rayonnement synchrotron (ESRF, Grenoble) ont été réalisées avant et après recuit sur l’hétérostructure N1368. La figure 5.24 présente les RSM autour de la réflexion $10\bar{1}2$ de l’AlN, sans recuit et avec des recuits sous N₂ à 1522 °C et 1741 °C. Pour l’échantillon non-recuit et recuit à 1522 °C, les RSM présentent une série de pics satellites le long de H, caractéristiques d’une structure super-réseau. On note que ces pics ont quasi la même valeur en H que le pic AlN, ce qui indique qu’ils correspondent à un matériau contraint sur l’AlN, comme la couche de mouillage GaN. On remarque également la présence d’un halo diffus le long d’une plus faible valeur de H, correspondant donc à un paramètre de maille dans le plan plus grand. C’est sans doute du signal provenant des boîtes quantiques GaN. Ces deux super-réseaux présentent également un pic satellite d’ordre 0 du super-réseau proche du pic

AlN. Ce pic correspond à l'alliage «moyen» du super-réseau. Dans notre cas, sa position implique une très forte teneur en Al, ce qui est normal si l'on considère que le GaN des boîtes quantiques ne représente qu'une faible part du super-réseau, essentiellement constituée d'AlN. Après un recuit à 1741 °C, les pics satellites disparaissent et on n'observe plus qu'un halo diffus le long de $H \approx 1$. Il subsiste toutefois un pic proche de celui de l'AlN (similaire à celui observé pour les super-réseaux non-recuits ou recuits à des températures inférieures) pouvant correspondre à un pic AlGa_N.

La figure 5.25 est une cartographie autour de la raie (10 $\bar{1}$ 2) de l'AlN pour la couche ^{N1368} recuite à 1741 °C. Très proche du pic AlN, on distingue un pic à L 2,003 (et $H \approx 1$). Ce pic correspond à un paramètre de maille $c = 4,997$ Å. L'alliage d'AlGa_N correspondant (en considérant uniquement une loi de Vegard entre paramètres de maille c relaxés du GaN et de l'AlN) serait à très forte teneur en Al, environ 93 %.

Diffraction anormale sur un super-réseau de boîtes quantiques GaN/AlN avant et après recuit à 1522 °C Afin d'assigner les différentes parties des cartographies de l'espace réciproque à du signal provenant du GaN ou de l'AlN, des cartographies MAD («Multi-wavelength Anomalous Diffraction») ont également été réalisées. Cette technique consiste à faire varier l'énergie du faisceau X afin d'être ou non en résonance (seuil d'absorption K de l'élément) avec un des éléments (dans notre cas le Ga), et ce à chaque point de la cartographie de l'espace réciproque. Après traitement, on obtient ainsi trois cartographies : l'une correspondant au signal total, l'une correspondant au signal anormal (dans notre cas le Ga) et la dernière correspondant au signal non-anormal (Al et N), figure 5.26. On obtient donc une information chimique en plus de la diffraction «classique».

Cela nous a permis en particulier de repérer sur les RSM, à des positions éloignées des pics principaux du super-réseau alignés sur $H = 1$ et donc proche de l'AlN relaxé (correspondant donc principalement au super-réseau couche de mouillage GaN/espaceur AlN, entre les boîtes quantiques), des points de l'espace réciproque dont le signal correspond uniquement à du Ga ou à un mélange Ga-Al (super réseau boîtes quantiques GaN/espaceur AlN). Il n'est pas étonnant que l'intensité de ce «second» super-réseau soit faible, puisque la quantité de matière mise en jeu est faible. Ainsi à $H = 0,98$, le signal provenant en L à hauteur du deuxième satellite correspond uniquement à du GaN partiellement relaxé, tandis qu'au niveau du premier satellite il correspond à du GaN et de l'AlN iso-contraints.

Nous avons donc choisi de telles zones sur les cartographies précédentes pour y réaliser des spectres DAFS («Diffraction Anomalous Fine Structure»). Ceux-ci sont des sondes locales des premiers voisins d'un atome, pour un état de contrainte donné. Deux zones de pointé ont été définies sur les cartographies avant et après recuits à 1522 °C autour de la tache de Bragg 10 $\bar{1}$ 2 de l'AlN : ($H = 0,982$ u.r.r. ; $L = 1,92$ u.r.r) et ($H = 0,982$ u.r.r. ; $L = 1,96$ u.r.r.) figure 5.27. Le premier correspond à un signal 100 % GaN tandis que le second correspond à un signal AlN-GaN (en proportion équivalente à un alliage Al_{0,35}Ga_{0,65}N).

Après recuit, on note une modification des oscillations pour le pointé GaN-AlN montrant une possible interdiffusion à cet état de contrainte. *A contrario* le profil des oscillations demeure identique pour le signal «GaN», ce qui indique que la partie GaN partiellement relaxé n'endure aucun changement sous recuit. La localisation exacte de la zone d'interdiffusion est délicate puisque l'AlN et le GaN influent réciproquement sur leurs états de contrainte respectifs.

Afin de localiser la zone d'interdiffusion, il est nécessaire de connaître l'état de contrainte du GaN des boîtes quantiques et des espaceurs d'AlN. Le nombre de travaux se rapportant à ce sujet est relativement restreint, en comparaison du vaste effort entrepris pour la compréhension de la croissance et des propriétés optiques des super-réseaux de boîtes quantiques GaN dans AlN. Néanmoins, un certain nombre de résultats ont été obtenus sur l'état de contrainte des boîtes GaN et de leur matrice AlN, tant expérimentalement (mesures par TEM, spectroscopie Raman [CGL⁺06] et diffraction X anormale en incidence rasante [CSS⁺04]) que par calcul théorique.

1. les boîtes quantiques GaN sont partiellement, voire totalement, contraintes par la matrice AlN,

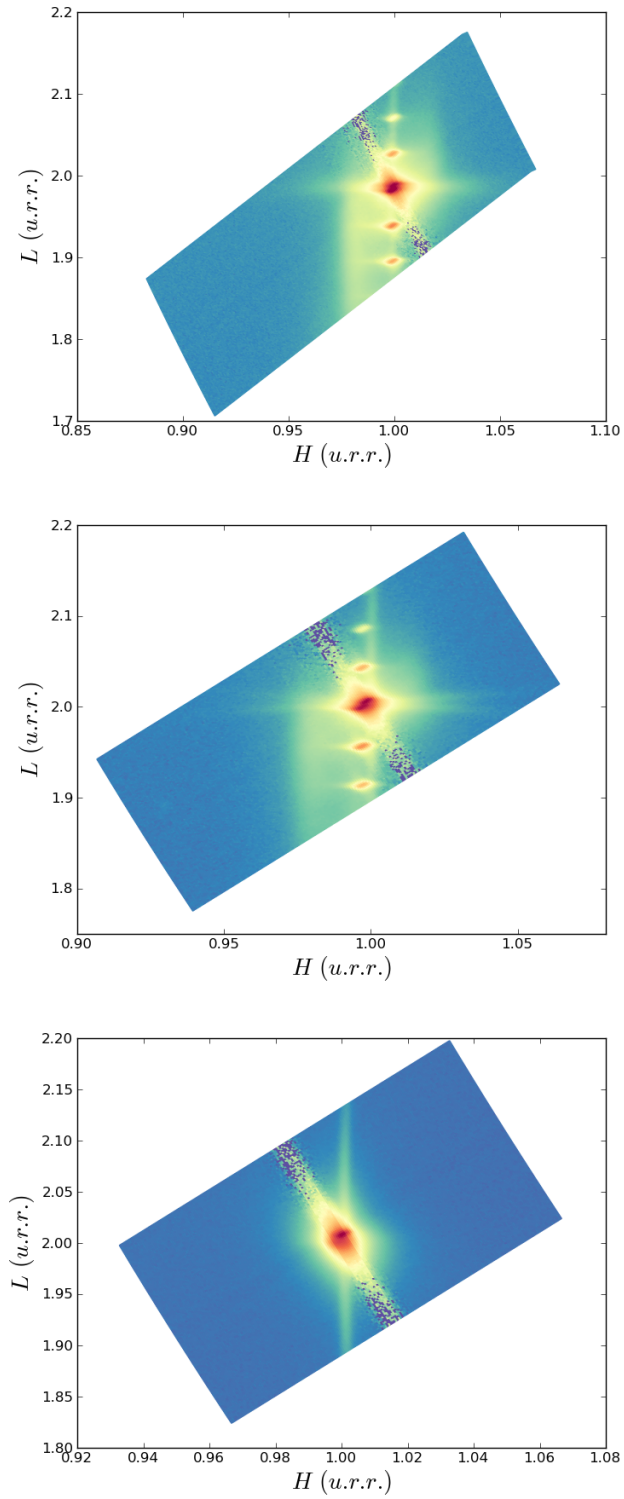


FIGURE 5.24 – Cartographies de l'espace réciproque autour de la raie $10\bar{1}2$ de l'AlN. De haut vers le bas : super-réseau non recuit ; recuit à 1522 °C et recuit à 1741 °C.

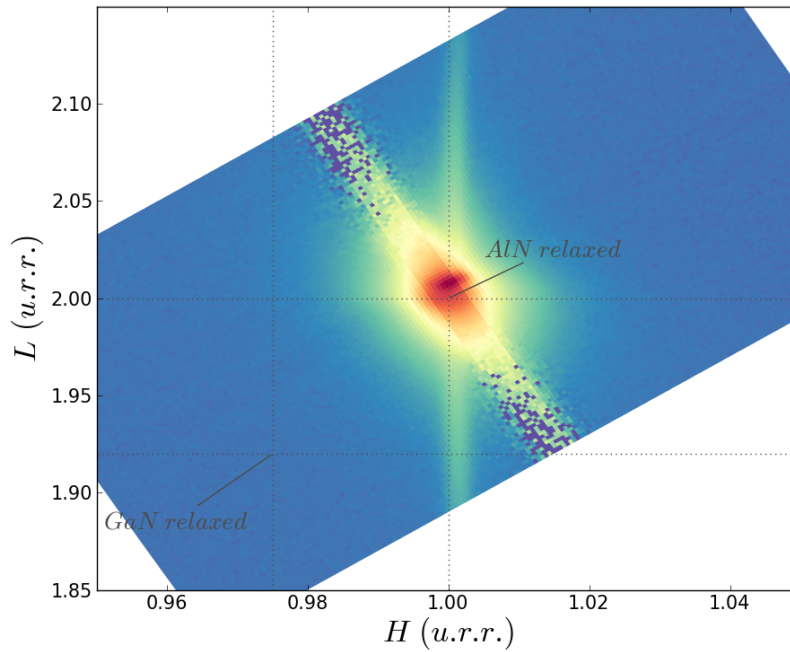


FIGURE 5.25 – Cartographies de l'espace réciproque autour de la raie $10\bar{1}2$ de l'AlN pour le super-recuit N1368 recuit à 1741 °C.

2. l'AlN présente deux états distincts de contrainte suivant qu'il est situé au-dessus de la couche de mouillage ou au-dessus d'une boîte quantique. Au-dessus de la couche de mouillage, il est quasi complètement relaxé alors qu'il est en tension au-dessus des boîtes.

Une grande part de l'AlN est donc non contraint puisque la quantité de GaN dans les boîtes ne représente qu'une faible proportion du super-réseau (typiquement entre 5 et 10 % suivant la quantité de GaN déposé et l'épaisseur de l'espaceur d'AlN). La détermination de l'état de contrainte des boîtes est délicat puisqu'il dépend de la taille de celles-ci : de petites boîtes ($h \leq 3$ nm) seront complètement contraintes par l'AlN alors que de grosses boîtes ($h \geq 4$ nm) ne le seront que partiellement (*cf.* [AO00]). Pour les zones à l'interface AlN-GaN, les zones où la contrainte est maximale sont celles situées sur le haut de la boîte et à l'interface couche de mouillage sous la boîte quantique/espaceur AlN. On peut donc supposer que l'effet du recuit sera maximal (puisque à priori conduit par la contrainte) pour ces zones. Toutefois pour la zone iso-contrainte choisie ($H = 0,982$ u.r.r soit $a = 3,168$ Å soit une contrainte $\epsilon_{xx} = \frac{a_{mat} - a_{AlN}}{a_{AlN}} = +1,8\%$), il est davantage probable que l'on sonde le dessus des boîtes quantiques. C'est en effet à cette position que la contrainte sur l'AlN est la plus forte. Il est même très probable que la zone sondée se situe sur un coin de la boîte quantique (entre une facette et le sommet de la boîte). D'autre part, la zone «GaN» sondée sur la cartographie correspond à $c = 5,18$ Å, soit une valeur proche du GaN relaxé. Cette zone de mesure correspond donc à du signal provenant d'une partie quasi-relaxée des boîtes quantiques GaN. On peut supposer que le signal provient d'une portion de la boîte quantique proche d'une facette, puisque ces zones sont les plus relaxées.

L'état de contrainte a été abordé de façon théorique par Andreev *et al.* [AO00] pour des boîtes de hauteur 4,1 nm et 2,8 nm, et ces calculs ont été confrontés à des mesures de contrainte par TEM. De ces études, il ressort globalement que le GaN des boîtes quantiques est assez fortement contraint suivant l'axe a par l'AlN, et également légèrement en compression selon l'axe c (ce n'est donc pas une déformation biaxiale). L'AlN est quant à lui quasi totalement relaxé entre les boîtes et en tension au-dessus des boîtes. Il n'est pas non plus en déformation biaxiale, seule la couche de mouillage GaN l'est. Le tableau 5.8 contient les valeurs de déformation ϵ hors et dans le plan pour le GaN et l'AlN d'un super-réseau de boîtes quantiques GaN dans une matrice AlN. Il est à souligner que ces valeurs

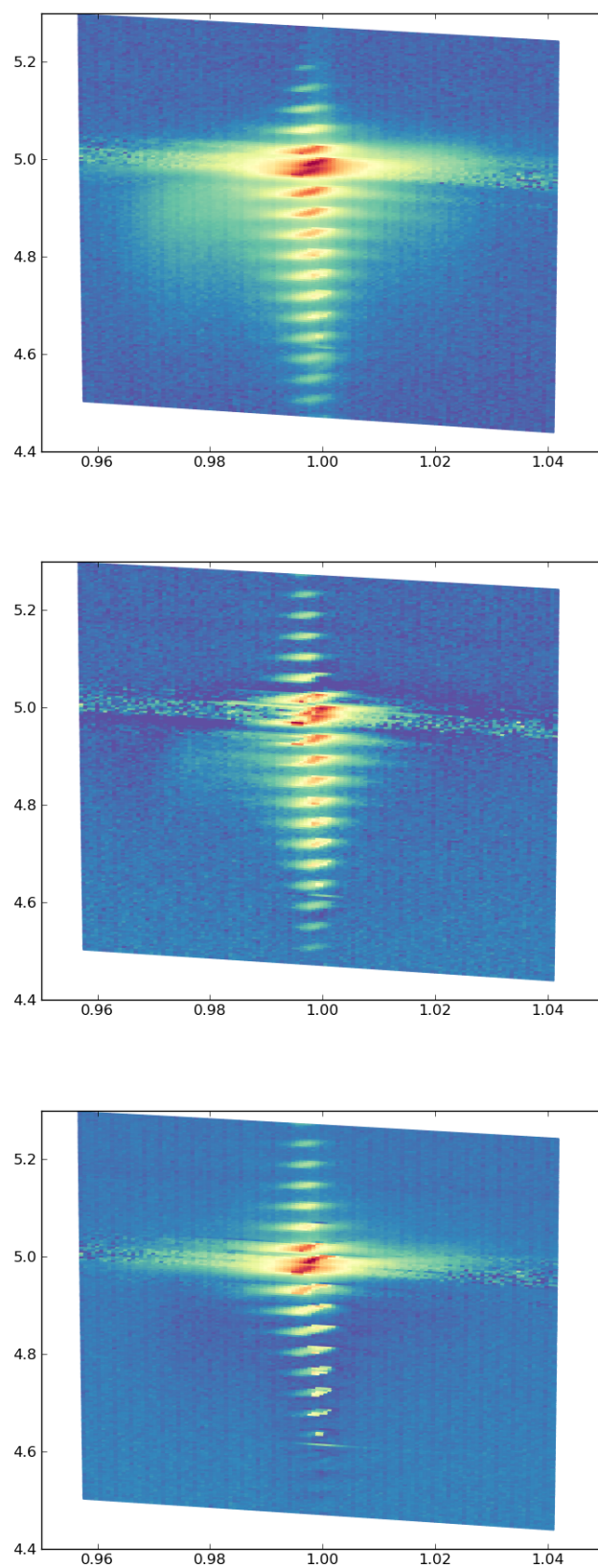


FIGURE 5.26 – Cartographies MAD de l'espace réciproque autour de la raie $10\bar{1}5$ de l'AlN, super-réseau N1368 recuit à 1522 °C. De haut vers le bas : signal total ; signal anomal et signal non-anomal.

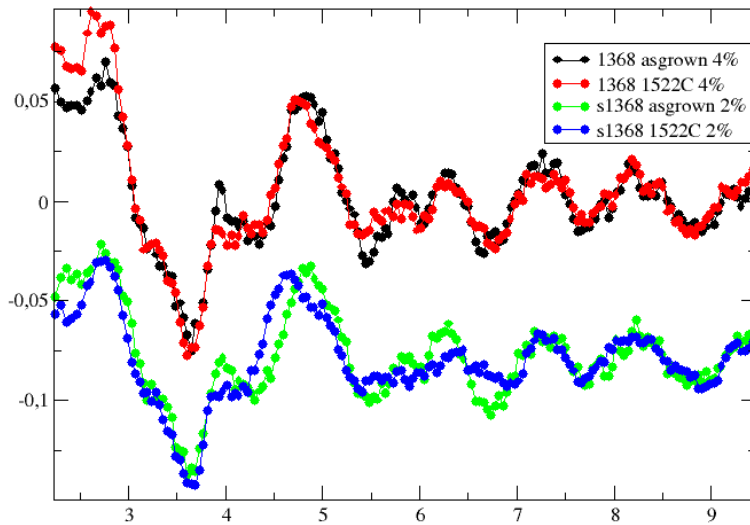


FIGURE 5.27 – Spectres DAFS pour des points de l'espace réciproque autour de la raie $10\bar{1}2$ de l'AlN, super-réseau N1368 non recuit («as-grown») et recuit à 1522 °C. De haut vers le bas : signal «100 %» GaN ; signal « $\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,65}\text{N}$ ».

correspondent à des valeurs moyennes au sein du GaN et de l'AlN : localement (en particulier sur les facettes des boîtes) les valeurs de contraintes peuvent varier fortement.

5.3 Conclusion

Nous avons montré qu'il était possible de provoquer de l'interdiffusion Ga/Al au sommet de boîtes quantiques GaN dans AlN, après recuit sous N_2 . Des décalages de la luminescence sont observés dès 1000 °C (vers le bleu ou le rouge selon la taille des boîtes). L'interdiffusion devient mesurable par DRX pour des températures aux alentours de 1500 °C, tandis qu'à 1700 °C le super-réseau de boîtes quantiques Stranski-Krastanow GaN/AlN est détruit. Pour cette température, des cristallites riches en Ga, présentant des facettes abruptes, sont néanmoins formées dans une matrice $\text{Al}(\text{Ga})\text{N}$.

Boîtes quantiques GaN		Espaceur AlN	ε_a (%)				ε_c (%)				
Hauteur (nm)	Diamètre (nm)	Épaisseur (nm)	SR BQs		SR WL		SR BQs		SR WL		
			GaN	AlN	GaN	AlN	GaN	AlN	GaN	AlN	
4	30	10	-1,39	0,87	-2,57	-0,13	-0,60	-1,78	1,55	0,14	a
4		10	-1,02	0,55							b
2,8			-1,7 à - 2,1	0,4							c

^a [SMD⁺05][SAM⁺06]

^b [CSS⁺04]

^c [AO00]

TABLE 5.8 – Contrainte hors et dans le plan pour des super-réseaux de boîtes quantiques GaN/AlN. SR BQs correspond à la partie boîtes quantiques GaN + AlN au-dessus de celles-ci et SR WL à la partie couche de mouillage + AlN dans la partie sans boîtes.

Conclusion et perspectives

L'IDÉE directrice de ce manuscrit consistait en l'étude des briques de base utilisées pour la réalisation de diodes électroluminescentes UV-C. Il traite donc en particulier des relations entre conditions de croissance par MBE assistée plasma d'azote et propriétés structurales et optiques de matériaux (Al,Ga)N, tant sous forme de couches 2D que d'hétérostructures à puits quantiques AlGaIn/AlGaIn. Dans une structure de type diode, des couches (Al,Ga)N dopées p et n sont utilisées pour l'injection des porteurs de charge et c'est pourquoi ce manuscrit aborde également brièvement la question de la maîtrise du dopage de couches (Al,Ga)N. Enfin, l'effet d'un recuit post-croissance est analysé, tant dans le cas de couches 2D d'AlGaIn que dans celui de super-réseaux de boîtes quantiques GaIn/AlIn.

L'effet des conditions de croissance sur les propriétés de couches d'AlGaIn à forte teneur en Al (50 à 70 %) a été étudié. En PA-MBE, on dispose de deux paramètres : le rapport des flux atomiques et la température de croissance. Nous avons montré que l'homogénéité d'une couche d'AlGaIn à forte teneur en Al dépendait grandement des conditions de croissance utilisées. De par les fortes différences de longueurs de diffusion et d'énergies des liaisons Al-N et Ga-N, il est possible de créer durant la croissance des inhomogénéités de composition. Celles-ci prennent plusieurs formes (et peuvent être à plusieurs échelles, allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres) avec par exemple la formation de centres de localisation de type «boîtes quantiques» AlGaIn ou encore la création de gradients de composition.

Nous nous sommes en particulier intéressé aux conditions de croissance permettant de créer des couches lisses et homogènes en composition (les conditions permettant de créer de la localisation étant déjà assez bien identifiées dans la littérature). Nous avons constaté qu'une approche simpliste consistant à considérer un alliage AlGaIn comme un intermédiaire entre AlIn et GaIn était insuffisante pour optimiser la croissance. Nous avons ainsi observé que les couches les plus homogènes étaient obtenues à une température qui n'était pas intermédiaire entre celles utilisées pour le GaIn et l'AlIn. Celle-ci est en fait nettement inférieure à celle du GaIn. De même, l'utilisation de fortes températures de croissance n'est pas bénéfique : outre le fait qu'il faille alors utiliser de très forts flux de Ga pour maintenir un excès de ce dernier en surface malgré sa forte désorption, la diffusion de l'Al augmente peu comparée à celle du Ga. On peut supposer qu'il est au contraire avantageux de décroître la diffusion du Ga vis-à-vis de celle de l'Al afin de minimiser les inhomogénéités de composition. Concernant le rapport des flux, l'utilisation d'un rapport de flux $\frac{\phi_{III}}{\phi_N}$ légèrement supérieur à 1 (*i. e.* en condition légèrement riche-Ga) permet de réaliser les couches les plus homogènes. Nous n'avons pas identifié d'effet notable du rapport de flux $\frac{\phi_{Al}}{\phi_{Ga}}$, bien qu'une influence de ce dernier sur l'homogénéité ne soit pas à exclure. Pour des couches d'Al_{0,50}Ga_{0,50}N, les couches les plus homogènes en composition et présentant également les plus faibles rugosités sont obtenues en condition légèrement riche Ga à une température comprise entre 640 et 680 °C. Pour des couches à teneur en Al aux alentours de 70-80 %, les conditions de croissance optimales sont similaires. Lors d'un recuit sous atmosphère d'azote à 950 °C, l'inhomogénéité des couches (à grande comme à petite échelle) est encore accrue. L'efficacité radiative après recuit est meilleure mais celle-ci demeure toutefois faible (inférieure au pourcent). Un effet bénéfique du recuit est la suppression de la luminescence des bandes de défauts, ce qui laisse à penser que le recuit «guérit» certains des défauts créés durant la croissance. Néanmoins, nous n'avons effectué des recuits que sur des couches homogènes réalisées avec des conditions de croissance «opti-

misées» : il serait intéressant de réaliser le même type de recuit sur des couches présentant des zones de localisation (de type boîtes quantiques AlGa_N induites par la croissance).

Les hétérostructures à puits quantiques AlGa_N/AlGa_N que nous avons réalisées en tentant de jouer sur l'homogénéité des couches d'AlGa_N du puits et de la barrière n'ont pas montré de propriétés optiques intéressantes pour la réalisation de dispositifs (émission de lumière peu intense à température ambiante). Nous avons en revanche obtenu des résultats prometteurs en réalisant des pseudo-alliages à partir de super-réseaux très courtes périodes GaN/AlN. Ceux-ci montrent une émission de lumière sub-300 nm relativement intense à l'ambiante. De plus, nous avons obtenu de bons taux de dopage n sur ce type de structure et le dopage p (moyennant optimisation) devrait l'être également : c'est donc une alternative intéressante pour la réalisation de structures complètes de type diode électroluminescente.

Enfin, dans une approche plus prospective, nous avons recuit des super-réseaux de boîtes quantiques GaN/AlN. Nous avons observé dès 800 °C, un décalage de la luminescence (généralement vers le bleu sauf dans le cas particulier de boîtes quantiques de grandes dimensions). L'effet de ce recuit a été observé en DRX pour des températures supérieures à 1500 °C. Aux alentours de 1500 °C, le recuit provoque une interdiffusion Al/Ga au sommet des boîtes quantiques et pour des températures supérieures à 1700 °C, la périodicité selon l'axe de croissance du super-réseau est perdue. Pour cette dernière température, les couches de mouillage disparaissent et on observe une forte réorganisation de la matière avec la création de cristallites riches en Ga au sein d'une matrice AlGa_N contenant quelques pourcents de Ga. Toutefois, nous n'avons pas observé de luminescence pouvant provenir de ces cristallites.

Afin d'utiliser des super-réseaux de boîtes quantiques GaN/AlN dans un dispositif émettant dans l'UV-C, une piste possible de développement serait le recuit de ceux-ci dans le cas de boîtes quantiques de petites dimensions (hauteur de l'ordre d'un nanomètre) émettant avant recuit à environ 300 nm. Le décalage attendu de la luminescence vers le bleu après recuit permettrait alors d'obtenir pour la zone active une structure émettant sub-300 nm et présentant une forte efficacité radiative à température ambiante.

Toutefois, nous avons montré que le recuit de boîtes quantiques GaN ne permettait pas la création d'alliages AlGa_N au-dessus des boîtes (Al)Ga_N. L'interdiffusion Al/Ga permettant de relaxer la contrainte au sommet des boîtes est en effet faible et le système semble atteindre un état d'équilibre avec l'insertion de seulement quelques pourcents de Ga dans la matrice AlN. Le «bandgap engineering» par recuit semble donc limité pour ce système. En particulier, il n'est pas à prévoir la formation de boîtes quantiques AlGa_N riches en Al (et donc avec un fort décalage de la luminescence vers le bleu) surmontées par de l'AlGa_N comprenant quelques dizaines de pourcents de Ga, après recuit à haute température.

Publications et communications

O. Landré, V. Fellmann, P. Jaffrennou, C. Bougerol, H. Renevier, A. Cros, and B. Daudin
Molecular beam epitaxy growth and optical properties of AlN nanowires
Applied Physics Letters **96**, 061912 (2010)

M. Peres, A. J. Neves, T. Monteiro, S. Magalhaes, E. Alves, K. Lorenz, H. Okuno-Vila, V. Fellmann, C. Bougerol, and B. Daudin
Influence of thermal annealing on the structural and optical properties of GaN/AlN quantum dots
Physica Status Solidi B **247**, 1675 (2010)

S. Magalhaes, K. Lorenz, N. Franco, N. P. Barradas, E. Alves, T. Monteiro, B. Amstatt, V. Fellmann, and B. Daudin
Effect of annealing on AlN/GaN quantum dot heterostructures : Advanced ion beam characterization and X-ray study of low-dimensional structures
Surface and Interface Analysis **42**, 1552 (2010)

S. Magalhaes, M. Peres, V. Fellmann, B. Daudin, A. J. Neves, E. Alves, T. Monteiro, and K. Lorenz
Functionalizing self-assembled GaN quantum dot superlattices by Eu-implantation
Journal of Applied Physics **108**, 084306 (2010)

V. Fellmann, P. Jaffrennou, D. Sam-Giao, B. Gayral, K. Lorenz, E. Alves, and B. Daudin
Ternary AlGaIn Alloys with High Al Content and Enhanced Compositional Homogeneity Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy
Japanese Journal of Applied Physics **50**, 031001 (2011)

M. Peres, S. Magalhaes, J. Rodrigues, M. J. Soares, V. Fellmann, A. J. Neves, E. Alves, B. Daudin, K. Lorenz, and T. Monteiro
The role of the annealing temperature on the optical and structural properties of Eu doped GaN/AlN QD
Optical Materials **33**, 1045 (2011)

M. Peres, S. Magalhaes, V. Fellmann, B. Daudin, A. J. Neves, E. Alves, K. Lorenz, and T. Monteiro
Effect of Eu-implantation and annealing on the GaN quantum dots excitonic recombination
Nanoscale Research Letters **6**, 378 (2011)

V. Fellmann, O. Landré, B. Gayral, and B. Daudin,
Kinetics aspects during growth of GaN/AlN quantum dots by Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy
Journée Nationale Boîtes Quantiques, Grenoble, 2009

V. Fellmann, P. Jaffrennou, D. Sam-Giao, B. Gayral, E. Bellet-Amalric, K. Lorenz, E. Alves, and B. Daudin

Determination of the plasma-assisted molecular beam epitaxy growth conditions for ternary AlGaIn alloys with high Al content

ISGN-3, Montpellier, 2010

Annexe A

HR-XRD et Graphes de Williamson-Hall

A.1 Diffraction haute résolution de rayons X, HRXRD

La diffraction de rayons X permet de sonder l'espace réciproque d'un cristal. Pour cela, on utilise une radiation de longueur d'onde λ , dans notre cas la raie $K\alpha_1$ du cuivre à $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, qui va interférer avec le réseau cristallin. La condition d'interférence constructive est alors donnée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{A.1})$$

d est la distance entre plans dans l'espace réel, θ l'angle entre la famille de plan et le faisceau X incident. Dans l'espace réciproque, on mesurera des angles et on balayera donc l'espace des fréquences en $1/d$. Chaque famille de plan dans l'espace réel, caractérisée par d , donne naissance à une tache de Bragg dans l'espace réciproque caractérisée par un vecteur de diffraction \mathbf{q} dont la norme est proportionnelle à $1/d$.

En pratique, trois types de balayages sont réalisés (figure : A.2) : des scans ω («rocking curves»), $2\theta - \omega$ avec un couplage entre ω et θ , et enfin des cartographies de l'espace réciproque («Reciprocal Space Map», RSM). Ces dernières sont réalisées en mixant les deux premiers types de balayages : pour une série de valeurs successives de ω , on réalise une série de mesures en $2\theta - \omega$. Les angles utilisés sont définis figure A.1 : ω est l'angle entre l'échantillon et le faisceau incident, 2θ celui entre faisceau incident et faisceau diffracté.

A.2 Méthode de Williamson-Hall

Lors de mesures en diffraction de rayons X, on constate que les pics de diffractions sont élargis dans les directions de l'espace réciproque q_x et q_z . Cet élargissement est dû à la présence de régions de diffusion cohérente (domaines) présentant du tilt, du twist, des tailles limitées verticalement ou horizontalement, figure A.3, des micro-contraintes ainsi que des gradients de composition et de contrainte. Ces différentes causes d'élargissement affectent de manière variable les taches de diffraction.

En particulier, il est possible de séparer effets de micro-contrainte et effets de taille par une méthode graphique (graphes de Williamson-Hall).[MHB⁺98]

Il s'agit de tracer pour des taches de diffraction de même famille de plans mais d'indices croissants : [RKS⁺00]

– pour des scans en ω :

$$\beta(\sin\theta/\lambda)^n = f(\sin\theta/\lambda)^n \quad (\text{A.2})$$

– pour des scans en $2\theta - \omega$:

$$\beta(\cos\theta/\lambda)^n = f(\sin\theta/\lambda)^n \quad (\text{A.3})$$

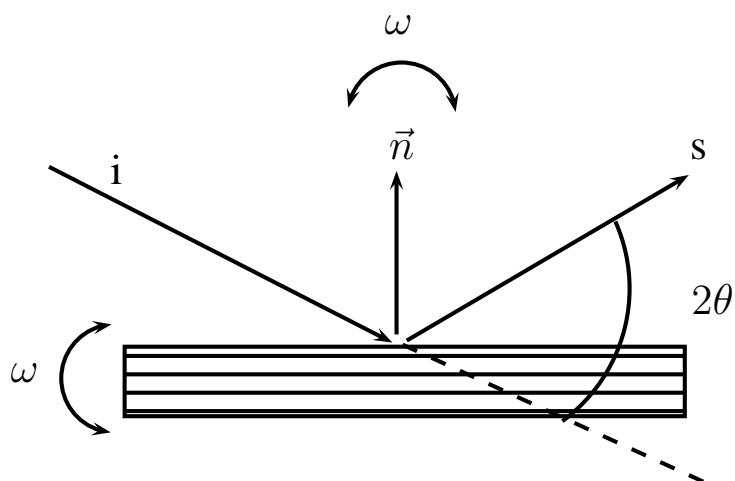


FIGURE A.1 – Schéma représentant les angles utilisés lors de mesures en diffraction de rayons X. i : faisceau incident, s : faisceau diffracté.

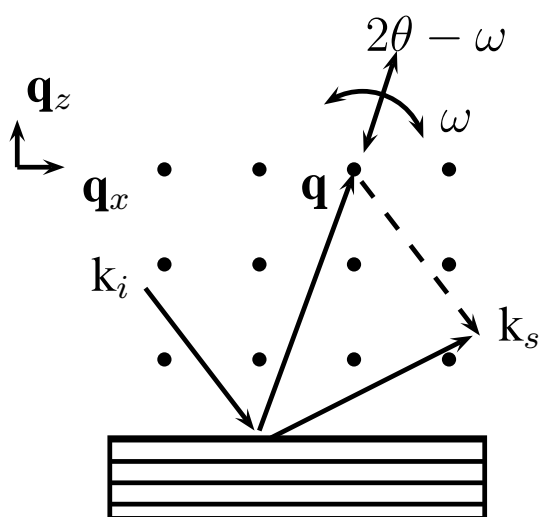


FIGURE A.2 – Schéma représentant les balayages en $q = k_s - k_i$ du réseau réciproque lors de mesures en diffraction de rayons X.

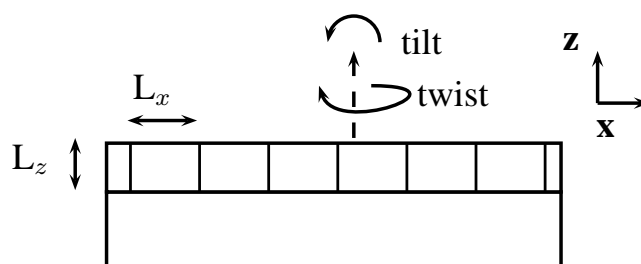


FIGURE A.3 – Schéma représentant les longueurs de cohérence horizontale L_x et verticale L_z , ainsi que les rotations des domaines en twist et en tilt.

β est la largeur intégrée de la courbe utilisée pour l'ajustement en intensité;¹ $n = 1$ pour une lorentzienne, $1 < n < 2$ pour une pseudo-Voigt et $n = 2$ pour une gaussienne.[LWA⁺05]

Dans les deux cas, l'ordonnée à l'origine est inversement proportionnelle à la longueur de cohérence, tandis que la pente de la droite dépend de la micro-contrainte.[CTH⁺03] On a donc $\beta \approx 1/D + 2\varepsilon$. [KKS⁺09]

A.2.1 Cas de l'AlGaIn plan c

Les couches épitaxiées à base de matériaux III-N ont tendance à croître en domaines désorientés. Cette désorientation (dite mosaïcité) peut survenir soit perpendiculairement à la surface («tilt») soit parallèlement à celle-ci («twist»), voir figure A.3. En réalisant des scans ω et $\omega - 2\theta$ sur des raies symétriques de l'AlGaIn, on a accès à l'élargissement de la raie dans l'espace réciproque pour différentes valeurs de q . Le tracé de graphes de Williamson-Hall permet d'extraire la taille des domaines parallèlement et verticalement à la surface. On en extrait également les valeurs de la micro-contrainte ε_{xx} (en utilisant des raies asymétriques) et ε_{zz} . Généralement, pour des couches d'AlGaIn, la taille des domaines verticaux est identique à l'épaisseur de la couche.[PMH⁺05]

1. $\beta \equiv FWHM$

Annexe B

Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford, «RBS»

B.1 Principes Généraux

La particularité de cette méthode est qu'elle permet de sonder le réseau cristallin dans l'espace réel avec une sensibilité chimique. En pratique, un faisceau de particules α (ions He^+) est envoyé sur la surface après avoir été accéléré à une énergie E_0 (2 MeV). De manière analogue aux expériences de diffraction de rayons X, la surface de l'échantillon est d'abord orientée vis-à-vis du faisceau incident. Il est ensuite possible de sonder des directions cristallographiques particulières grâce à cette méthode.

Les expériences consistent, généralement en s'écartant volontairement d'une direction cristallographique, à envoyer le faisceau de particules α afin de compter les particules rétrodiffusées. Ces dernières ont alors perdu de l'énergie lors de leur aller-retour (collisions inélastiques) puis rétrodiffusion (collision élastique) dans l'échantillon (figure B.1). L'efficacité du processus de rétrodiffusion varie en Z^2 , avec Z numéro atomique. On obtient alors un spectre correspondant au nombre de particules α rétrodiffusées en fonction de leur énergie.[Per87]

En particulier, les particules rétro-diffusées **en surface** de l'échantillon ont perdu une énergie $E_A = K_A \cdot E_0$, lors de l'interaction avec un atome d'élément A en surface. Le spectre RBS mesuré sera donc un spectre mesurant le nombre de coups en fonction de l'énergie. Cette échelle en énergie est aussi une échelle dépendant de la masse. K dépend en effet de l'angle de rétrodiffusion θ , de la masse m_α de la particule rétrodiffusée et de la masse M de l'atome rencontré.

$$K = \left[\frac{\cos \theta + \sqrt{\left(\frac{m_\alpha}{M}\right)^2 - \sin^2 \theta}}{1 + \frac{m_\alpha}{M}} \right]^2 \quad (\text{B.1})$$

Pour les particules rétrodiffusées plus profondément dans l'échantillon, la perte en énergie est plus grande, due à l'ensemble des interactions avec les nuages électroniques du réseau cristallin (terme de freinage proportionnel à l'épaisseur). L'échelle en énergie est donc également une échelle en profondeur de pénétration des particules α . Le pic de surface du matériau B sera donc à plus basse énergie que celui du matériau A sur-jacent.

$$\Delta E = E_0 - (K(E_0 - \Delta E_{\text{freinage}}))_{\text{aller}} - (\Delta E_{\text{freinage}})_{\text{retour}} \quad (\text{B.2})$$

Un spectre expérimental montrant l'évolution du pic en fonction de l'épaisseur déposée est présenté figure B.2. On peut noter que le bord à plus haute énergie du pic reste à position constante qu'elle que soit l'épaisseur, il correspond donc bien à la surface de la couche.

Enfin, le nombre de coups détectés à une énergie donnée est caractéristique de la proportion de l'élément chimique au sein de l'échantillon.

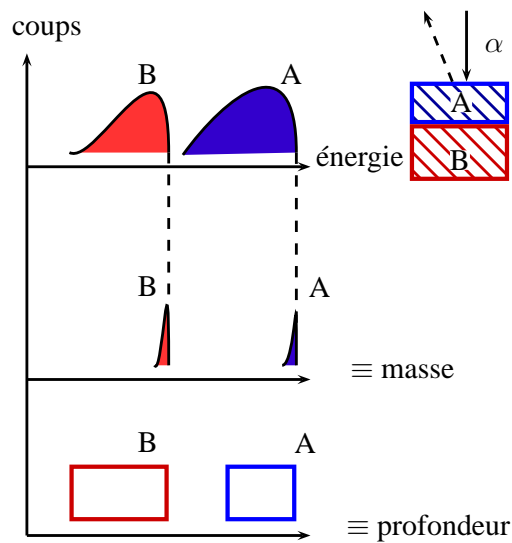


FIGURE B.1 – Schéma représentant, de haut vers le bas : spectres obtenus lors d’une mesure RBS ; pic de surface ; perte en énergie au sein de la couche. La structure est représentée en insert : couche de matériau A sur couche d’élément B.

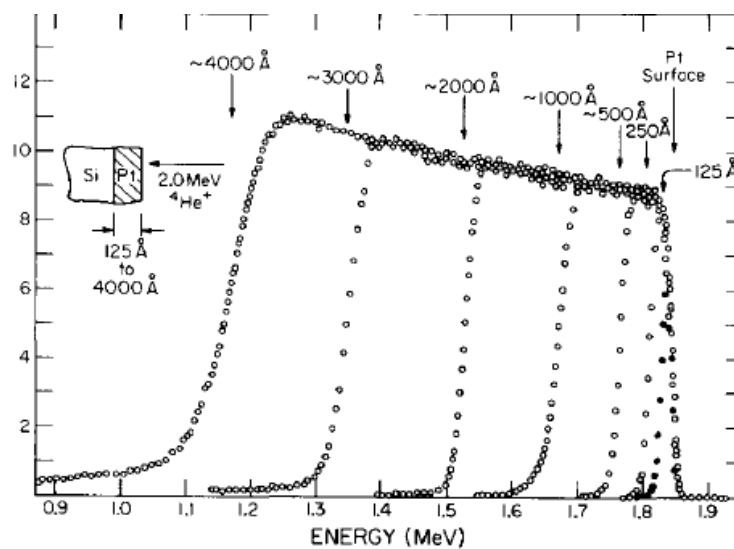


FIGURE B.2 – Spectres RBS correspondant au Pt pour différentes épaisseurs de Pt déposé sur substrat Si (schéma de la structure en insert). D’après [CMN⁺73].

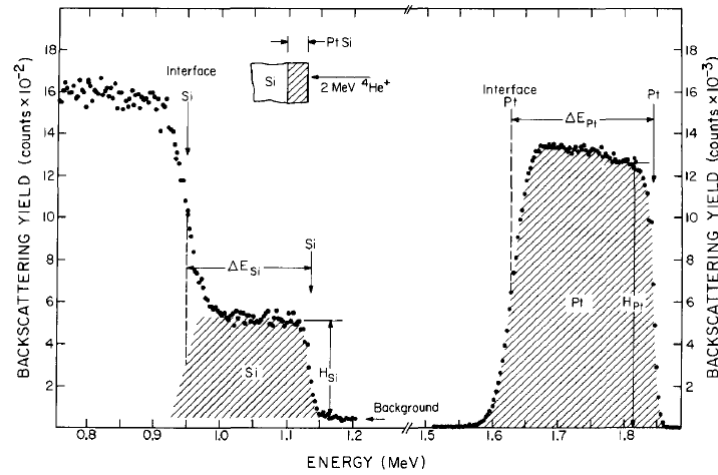


FIGURE B.3 – Spectre RBS correspondant à un alliage PtSi déposé sur substrat Si (schéma de la structure en insert). D'après [CMN⁺73]

Un spectre expérimental correspondant au dépôt d'un alliage PtSi sur substrat Si est présenté figure B.3. Ce spectre permet d'avoir une information tant sur l'épaisseur déposée que sur la composition de l'alliage.

B.1.1 Spectre RBS dans le cas de l'AlGaN

La figure B.4 présente un spectre RBS simulé d'une couche d'Al_{0,5}Ga_{0,5}N sur substrat d'AlN, ainsi que les spectres de l'Al, du Ga et de l'N pour ces couches. Comme on peut le constater sur la figure, les signaux provenant de l'Al dans la couche et dans le substrat se superposent. Toutefois, en première approximation, la composition de l'alliage est proportionnelle au rapport des aires sous les pics de ses constituants (figure B.5).

B.2 Canalisation, RBS/C

Un mode d'utilisation du RBS consiste à aligner une direction cristallographique de l'échantillon avec le faisceau incident. Les particules sont alors canalisées («channeling») à l'intérieur de l'échantillon et il y a peu de rétrodiffusion (la figure B.6 a) en est une représentation simpliste). Lorsque l'échantillon est aligné selon une direction cristallographique, direction [0001] par exemple, il y a alors très peu de particules ressortant puisque celles-ci sont canalisées très profondément dans la couche.

Une mesure usuelle de la «qualité cristallographique» d'une couche est alors donnée par la mesure du ratio χ_{min} entre le nombre de particules rétrodiffusées en mode de canalisation et le nombre de particules en mode RBS avec le faisceau non aligné. Une faible valeur du χ_{min} (typiquement quelques pourcents) indique qu'il y a peu de défaut structuraux (interstitiels, dislocations ...). Généralement, cette mesure se fait pour des énergies proches du pic de surface (pour les ions diffusant proche de la surface de l'échantillon, le χ_{min} est le plus faible).

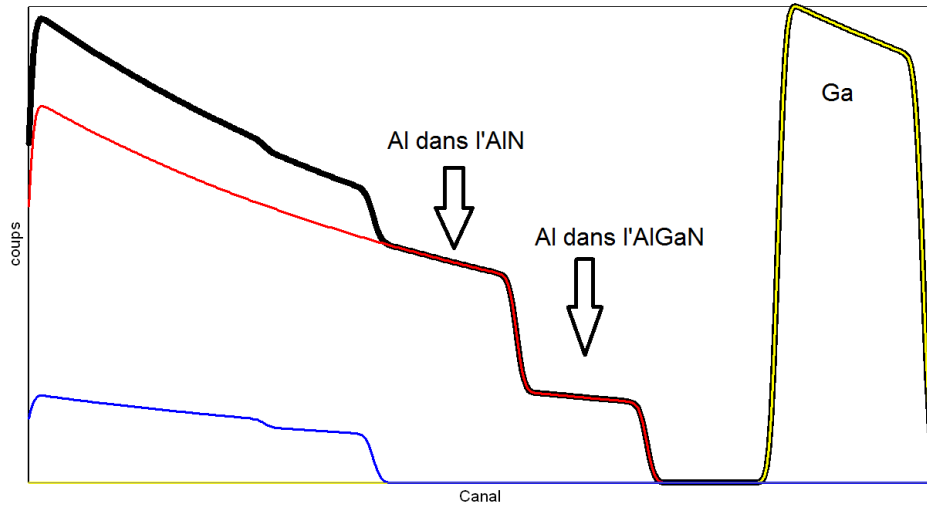


FIGURE B.4 – Spectre RBS simulé (trait noir) correspondant à un alliage d’AlGaIn à 50% (200 nm) déposé sur substrat AlN (1,3 μm). L’énergie du faisceau a été fixée à 1,5 MeV. Sont également représentés les spectres correspondant uniquement à l’Al (trait rouge), au Ga (trait jaune) et à l’N (trait bleu).

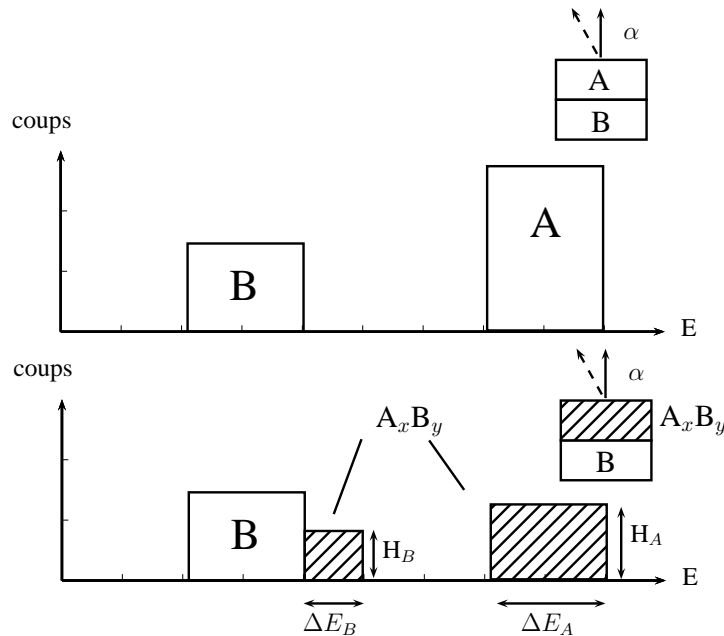


FIGURE B.5 – Schémas de spectres RBS correspondant en haut à une couche A déposée sur un substrat B et en bas à un alliage A_xB_y déposé sur substrat B (structures en inserts). La composition de l’alliage est donnée par $\frac{x}{y} \propto \frac{\Delta E_A}{\Delta E_B} \frac{H_A}{H_B}$. [CMN⁺73]

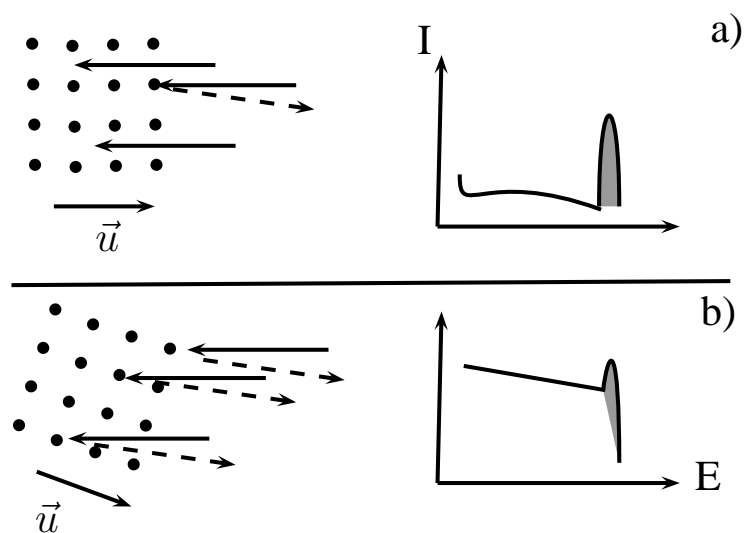


FIGURE B.6 – Schéma représentant : a) une couche alignée avec le faisceau («channeling») et b) désorientée. Les spectres RBS sont représentés en correspondance. Le pic de surface est indiqué en gris.

Annexe C

Diffraction en incidence rasante d'électrons de haute énergie, «RHEED»

Le RHEED («Reflection High-Energy Electron Diffraction») est un outil permettant le suivi de la croissance *in situ*. Il est particulièrement adapté à la croissance en MBE, cette dernière s'effectuant sous ultra-vide. En pratique, un faisceau d'électron accéléré par un potentiel de 32 kV¹ est envoyé en incidence rasante (*i.e.* quelques degrés) sur la surface. Cette géométrie permet une implémentation aisée dans la machine de croissance². Une particularité du RHEED est de ne sonder que les tout premiers plans de la surface. Il sera donc très sensible aux reconstructions de surface, à la rugosité de surface, au développement de nanostructures (boîtes ou fils quantiques, figure C.1) ainsi qu'à l'évolution du paramètre de maille pour la surface. Par exemple, il est possible de mesurer l'évolution du paramètre de maille, dans et hors du plan, de boîtes quantiques GaN sur AlN pendant leur mûrissement.[CFNR⁺07]

Le faisceau d'électrons interagit avec le réseau cristallin sous forme d'onde de faible longueur d'onde λ ³. Le réseau réciproque pour cette géométrie est constitué de tiges alignées selon la direction \vec{k}_z (il y a rupture de symétrie à la surface de l'échantillon). Si l'on se place dans l'espace des phases, la diffraction des électrons sur la surface sera donnée par l'intersection de la sphère d'Ewald (de rayon inversement proportionnel à λ) avec les tiges de diffraction. Généralement, on observe donc un diagramme de diffraction constitué de tiges dont l'écart est inversement proportionnel au paramètre de maille dans le plan (cas d'une surface 2D).[MGRL90]

Il est intéressant de souligner que ce diagramme «classique» en RHEED d'une surface bidimensionnelle n'est possible qu'à cause de l'imperfection tant de la surface que de l'appareillage. En effet, il y a une certaine fluctuation ΔE dans l'énergie des électrons : la sphère d'Ewald est donc en réalité une couronne sphérique. De plus, les tiges de diffraction ont une épaisseur non négligeable (ce ne sont pas des Dirac) due à la non-idéalité du cristal. Si le cristal était parfait et le faisceau d'électron mono-énergétique, alors on n'observerait qu'une tache de diffraction et non plusieurs tiges.

Enfin, une utilisation classique du RHEED est la détermination des vitesses de croissance via la mesure d'oscillations RHEED. Ces dernières correspondent à une variation de l'intensité réfléchie en fonction du taux de couverture θ_c de la surface ($0 < \theta_c < 1$ monocouche).[DP94] Pour d'avantage de détails sur la géométrie et les applications du RHEED, se référer par exemple à [IC04], [Bra99].

1. La tension d'accélération dépend du paramètre de maille du matériau sondé.

2. a contrario du LEED («Low Energy Electron Diffraction», dont le faisceau d'électrons est envoyé perpendiculairement à la surface et recueilli en réflexion. Cette géométrie implique une moindre tension d'accélération des électrons afin de ne sonder que la surface de l'échantillon.

3. $\lambda = \frac{hc}{\sqrt{E \cdot (2m_e c^2 + E)}} = 6,7 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ (à 32 keV, en tenant compte des corrections relativistes). L'écart entre tiges du réseau réciproque est de l'ordre de a^{-1} , soit $3,1\text{-}3,2 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$ pour le GaN et l'AlN. Le rayon de la sphère d'Ewald (en $1/\lambda$) sera donc environ 100 fois plus grand que l'écart entre tiges.

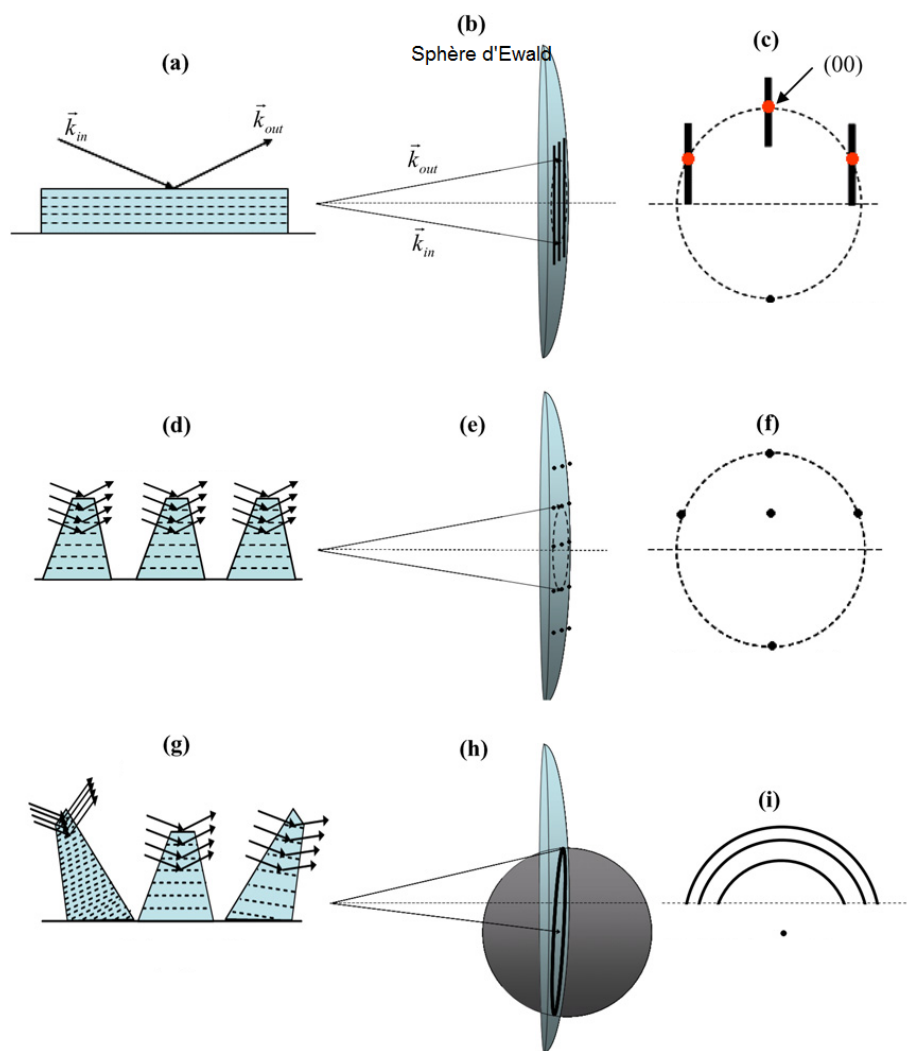


FIGURE C.1 – Schéma représentant : à gauche, la géométrie de la surface, la construction dans l'espace réciproque (sphère d'Ewald et réseau réciproque), à droite le diagramme de diffraction correspondant. En a) cas d'une surface lisse ; la tâche (00) en c) correspond à la spéculaire, *i.e.* la réflexion directe du faisceau d'électrons. Les figures d) et g) correspondent au cas de la transmission à travers une rugosité 3D (cristallites ou boîtes quantiques) sur la surface, désorientée ou non. Le cas désorienté conduit à l'obtention d'anneaux sur le diagramme RHEED (i). D'après [TPWL07].

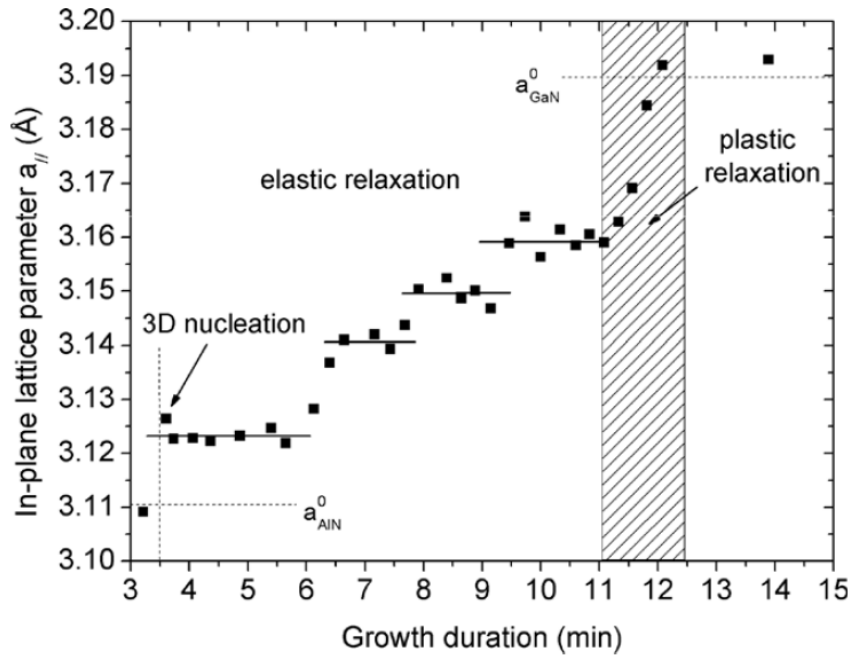


FIGURE C.2 – Évolution du paramètre de maille dans le plan durant la nucléation puis la croissance de nanofils GaN sur couche tampon AlN. Durant les premières minutes de croissance, le GaN est contraint sur l'AlN ($a = 3,112 \text{ \AA}$). Après 210 s de croissance, il y a nucléation 3D avec relaxation élastique des contraintes avant d'atteindre par relaxation plastique le paramètre de maille du GaN relaxé ($a = 3,189 \text{ \AA}$) lors de la transition vers une forme nanofil. D'après [KCTR10].

C.1 Suivi *in situ* du paramètre de maille

Une utilisation particulièrement intéressante du RHEED, en tant qu'outil de diffraction de surface, est le suivi de l'évolution du paramètre de maille sur le front de croissance. Le suivi du paramètre de maille dans le plan est ainsi particulièrement aisé : il suffit de mesurer l'écart D entre deux tiges de diffractions (10) et $(\bar{1}0)$ en fonction du temps. Il est donc possible de suivre, en temps réel, l'évolution du paramètre de maille (inversement proportionnel à la distance entre tiges). Il existe deux directions cristallographiques conduisant à l'obtention de tiges de diffraction pour des matériaux de structure wurtzite plan c . Généralement, les mesures ne se font pas sur la direction $[11\bar{2}0]$ (azimuth $\langle 10\bar{1}0 \rangle$) mais uniquement suivant $[10\bar{1}0]$ (azimuth $\langle 11\bar{2}0 \rangle$)⁴. Par exemple, il est ainsi possible de suivre la croissance de boîtes quantiques GaN sur AlN par relaxation élastique de type Stranski-Krastanow [DWF⁺97] ou la nucléation puis croissance de nanofils GaN, figure C.2.[KCTR10]

Les profils d'intensité (intégrés suivant la direction $[0001]$) correspondant ont été ajustés par des fonctions pseudo-Voigt (en temps réel) grâce au logiciel AnaRHEED développé au sein du laboratoire NPSC par Yohann Curé.

La distance D entre tiges de diffraction est reliée au paramètre de maille par la relation de Bragg à l'angle θ_0 , avec λ longueur d'onde du faisceau électronique (équation C.1). Afin d'avoir une référence connue, les acquisitions commencent systématiquement par un enregistrement de la distance entre tiges pour l'AlN (couche tampon ou substrat). Cette référence est indispensable car la distance L entre écran et échantillon ne peut pas être connue avec un niveau suffisant de précision.

$$\sqrt{3}a_{AlN} \sin \theta_0 = \lambda \quad (C.1)$$

4. D'où l'indexation en $[10]$ et $[\bar{1}0]$ des tiges de diffraction de part et d'autre de la tige $[00]$

$$\tan \theta_0 = \frac{D_{AIN}/2}{L} \quad (C.2)$$

En utilisant une approximation aux petits angles, on déduit des équations C.1 et C.2 :

$$a_{mes} \approx a_{AIN} \frac{D_{AIN}}{D_{mes}} \quad (C.3)$$

La valeur D_{AIN} est moyennée sur un grand nombre de mesures (généralement 100), ce qui permet ensuite d'avoir une très bonne précision sur la valeur de a_{mes} (meilleure que le centième de nanomètre).

Annexe D

Règles de sélection en Raman pour des structures wurtzite et saphir

La spectroscopie Raman consiste à mesurer la perte en énergie entre un faisceau de lumière monochromatique (laser) et un cristal. Lorsque les photons diffusent dans le cristal, une partie d'entre eux vont se coupler avec le réseau (diffusion inélastique). C'est donc un échange d'énergie entre les photons incidents du laser et le nuage électronique du cristal. En pratique cela se traduit par une raie de faible intensité (raies Stokes ou anti-Stokes) correspondant à l'énergie du faisceau incident moins le couplage au réseau cristallin par création de phonons. Sans rentrer dans les détails de la diffusion Raman (voir, par exemple, [MZP09]), l'intensité diffusée I_R est donnée par :

$$I_R \propto \|\vec{e}_i M_R \vec{e}_d\|^2 \quad (\text{D.1})$$

Avec $\vec{e}_{i,d}$ correspondant à la polarisation des faisceaux (photons) incident et diffusé et M_R , tenseur Raman selon x, y, z. Le tenseur Raman est caractéristique d'un mode de vibration et dépend de la symétrie du cristal et un mode est actif Raman si $I_R \neq 0$.

D.1 Modes actifs Raman pour une structure wurtzite

En symétrie wurtzite, les modes actifs en Raman sont de type A_1 polarisé selon z, E_1 , polarisé selon xy et E_2 , non-polaire. Leurs tenseurs de polarisabilité, selon xyz, sont donnés ci-après : [ARP69]

$$A_1(z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad (\text{D.2})$$

$$E_1(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{D.3})$$

$$E_1(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{D.4})$$

$$E_2 = \begin{pmatrix} d & d & 0 \\ d & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{D.5})$$

Pour des matériaux wurtzite plan c, on se place généralement en configuration de rétrodiffusion, *i.e.* avec le faisceau incident selon z et le faisceau diffusé revenant selon -z (noté \bar{z}). Le faisceau est donc polarisé selon xy. Dans ce cas, les modes E_2 et A_1 sont donc permis, puisqu'ils contiennent

Configuration	Modes de phonons actifs en Raman
$z(yy)\bar{z}$	E_2 et A_1
$z(xy)\bar{z}$	E_2

TABLE D.1 – Règles de sélection en notation de Porto pour une géométrie en rétrodiffusion, dans le cas d'une structure wurzite.

des composantes non-nulles selon xy . Il est alors possible de sélectionner une polarisation pour les faisceaux incident et diffusé pour activer un mode polarisé en xy (mode E_2) ou yy (modes E_2 et A_1).

Un système commode pour décrire la géométrie du système de mesure est d'utiliser les notations de Porto : elles comportent quatre indices selon xyz du type $a(bc)d$. Les indices a et d décrivent les directions des vecteurs d'onde des photons des faisceaux incident et diffusé tandis que les indices b et c décrivent les éventuels analyseurs permettant de choisir la polarisation d'entrée et de sortie des photons.[DPT66]

Il est donc possible de séparer les contributions des phonons $E_2(h)$ et $A_1(LO)$ grâce aux règles de sélection de la structure wurzite. Nous nous limiterons au cas d'une configuration en rétrodiffusion. Le tableau D.1 donne en notation de Porto les modes de phonon accessibles en configuration croisée (perpendiculaire) et parallèle. Dans le premier cas, la polarisation du faisceau rétrodiffusé, réalisée grâce à la sélectivité en polarisation du réseau du détecteur, est à 90° de celle du laser, choisie grâce à une lame demi-onde. Dans le second cas, les deux polarisation sont identiques.

D.2 Modes actifs Raman pour une structure saphir

Le cas du saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou corindon) est classique en spectroscopie Raman.[Kri47] Il est intéressant à considérer puisque la plupart de nos croissances ont été réalisées sur substrat AlN-sur-saphir. Le saphir a une structure rhomboédrale, appartenant au groupe d'espace D_{3d}^6 . Il y a 7 modes actifs en Raman : 2 modes A_{1g} et 5 modes E_{2g} . Les tenseurs de polarisabilité sont :[WDW81]

$$A_{1g} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad (D.6)$$

$$E_g = \begin{pmatrix} c & -c & -d \\ -c & c & d \\ -d & d & 0 \end{pmatrix} \quad (D.7)$$

Pour les géométries en rétrodiffusion, les modes A_{1g} ne seront donc visibles qu'en configuration $z(xx)\bar{z}$, alors qu'en configuration $z(xy)\bar{z}$ les deux types de modes seront visibles.

Annexe E

Élargissement des raies de luminescence pour des alliages homogènes

Ce modèle développe le formalisme abordé chapitre 1 (élargissement dû aux fluctuations locales de composition de la luminescence dans le cas d'un puits quantique) dans le cas d'un matériau massif (ou d'une couche épaisse).

L'élargissement ρ est donc donné par l'équation E.1 dans le cas d'un alliage de composition $A_xB_{1-x}C$. (Le formalisme complet est donné dans la *review* de K. Bajaj *Use of Excitons in materials characterization of semiconductor*, [Baj01].)

$$\rho \propto \sqrt{x(1-x) \frac{r_{\text{distance inter-atomique}}^3}{r_{\text{rayon de l'exciton}}^3} \frac{dE_g(x)}{dx}} \quad (\text{E.1})$$

Le terme $\frac{dE_g(x)}{dx}$ décrit la variation spatiale de l'énergie de bande interdite avec les fluctuations locales de composition du matériau. Si l'on exclut qu'une partie de ces variations puissent être due à la contrainte alors ce dernier se déduit simplement à partir de l'équation donnant l'énergie de bande interdite en fonction de la composition.

L'équation E.1 a été développée sous une forme *a priori* plus exacte¹ par Lee, Bajaj *et al.* (équation E.2).[CBLJ01][CBL⁺02][WMB⁺06]

$$\rho = 0,41 \sqrt{8 \ln(2) x(1-x) \frac{V_{\text{maille unitaire}}}{V_{\text{exciton}}} \frac{dE_g(x)}{dx}} \quad (\text{E.2})$$

- $V(x) = \frac{a_0^3(x)}{\sqrt{2}}$, avec $a(x)$ paramètre de maille dans le plan
- $V_{\text{exciton}} = \frac{4}{3} \pi a_{\text{exciton}}^3$, avec $a_{\text{exciton}}(x) = \frac{\epsilon \hbar^2}{\mu e^2}$ ($\epsilon(x)$ constante diélectrique et $\mu(x)$ masse réduite, obtenues par interpolation linéaire entre les valeurs correspondant au GaN et à l'AlN)

Ce modèle s'applique au cas d'un alliage dans lequel électrons et trous sont délocalisés (excitons libres). Pour les alliages d'AlGaN à basse température, les excitons sont en revanche localisés (sur des fluctuations de potentiel ou des défauts, cas d'excitons liés). On peut alors considérer la masse du trou comme infinie (ou tout du moins très grande devant celle de l'électron) et considérer que les électrons ne sont sensibles qu'aux fluctuations de potentiel de la bande de conduction. Ce dernier point peut être modélisé en ne considérant qu'une fraction de la variation de bande interdite ($\frac{dE_c(x)}{dx} = 0,57 \frac{dE_g(x)}{dx}$, cf. [BSP⁺04][JLOL06][WMB⁺06]). Il est à noter que ce modèle ne prend pas en compte des facteurs

1. Dans la mesure où elle reproduit les meilleurs résultats expérimentaux. L'élargissement ρ est par nature la limite inférieure pour la largeur du pic de luminescence d'un alliage. Ainsi, des modèles similaires (mais sans préfacteur et avec une définition différente du volume exploré par l'exciton) donnaient des valeurs supérieures aux valeurs expérimentales. Il est à noter que l'évolution de l'élargissement avec la composition était similaire : en particulier celui-ci atteint un maximum pour une composition différente de 50%, aux alentours de $x = 70\%$ pour de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

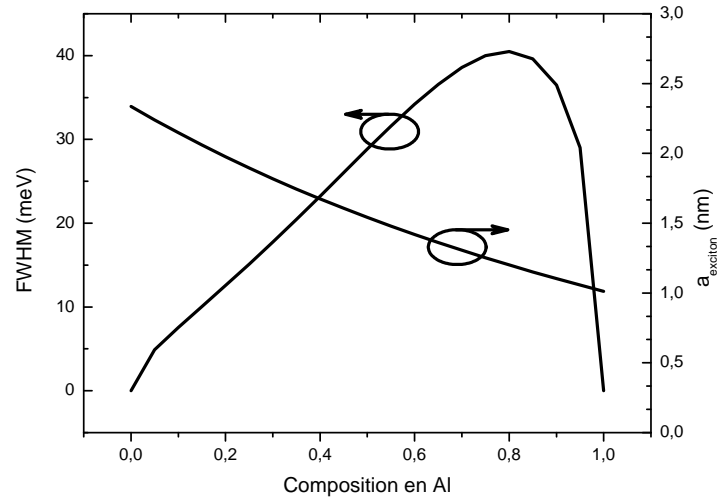


FIGURE E.1 – Élargissement (calcul) de la raie de luminescence pour un alliage d'AlGaIn et rayon de Bohr de l'exciton.

additionnels tels que des inhomogénéités de contrainte, la création de cluster ou de la séparation de phase.

La variation, en fonction de la composition en Al, de la largeur à mi-hauteur pour un alliage homogène (*i.e.* complètement désordonné) d'AlGaIn est représentée figure E.1. Cette figure présente également les variations avec la composition du rayon de Bohr de l'exciton.

Annexe F

Principales propriétés physiques pour le GaN, l'AlN et l'Al₂O₃

Le tableau suivant présente quelques propriétés pour les matériaux III-N (GaN et AlN), en phase wurtzite, ainsi que pour le saphir [RSL04] :

	AlN	GaN	Al ₂ O ₃
Énergie de bande interdite (eV)	6,2	3,3	≈10 eV
Densité (g.cm ⁻³)	3,23	6,14	3,98
$\frac{dE_g}{dT}$ (10 ⁻⁴ eV.K ⁻¹)		-6	
Paramètres de maille (Å)			
a	3,11	3,189	4,758
c	4,98	5,185	12,99
Volume de la cellule unité (nm ³)	0,125	0,137	
Rayon de Bohr de l'exciton libre (nm)	1,7	3,4	
Coefficients d'expansion thermique (10 ⁻⁶ K ⁻¹)			
$\frac{\Delta a}{a}$	4,2	5,59	7,5
$\frac{\Delta c}{c}$	5,3	3,17	8,5
Indice de réfraction	2,15	2,4	1,75
Constantes diélectriques			
ϵ_∞	4,77	5,35	
ϵ_0	8,5	9	
Masse effective de l'électron (m ₀)	0,48	0,2	
Conductivité thermique (W.cm ⁻¹ .K ⁻¹)	2	1,3	0,5
Température de fusion (°C)	3000	> 2000	2300

Annexe G

Diffraction de rayons X anormale

Lors de mesures «classiques» de diffraction de rayons X, on utilise une énergie de faisceau fixe, choisie loin d'un seuil d'absorption des éléments étudiés. Le fait de faire varier l'énergie du faisceau X autour du seuil d'un des éléments présents dans le matériau permet d'ajouter une sensibilité chimique à la diffraction X. Cette annexe présente deux techniques utilisant cette possibilité : la diffraction multi-longueur d'onde MAD et les mesures DAFS de structure fine en condition de diffraction. Les mesures présentées dans le manuscrit ont été réalisées à l'ESRF (Grenoble) sur la ligne de lumière BM2. Elle permet en particulier d'obtenir un faisceau de lumière monochromatique ($\frac{\Delta E}{E} = 10^{-4}$) dans la gamme 5-25 keV. Il permet donc d'atteindre le seuil d'absorption K du Ga ($E_K = 10,36$ keV). Les cartographies de l'espace réciproque ont été réalisées grâce à un détecteur 1 D, permettant des mesures rapides.

G.1 Cartographies MAD de l'espace réciproque

Cette première technique consiste à réaliser des cartographies de l'espace réciproque en faisant varier l'énergie E du faisceau autour du seuil d'absorption en chacun des points de la cartographie. L'interaction entre le faisceau X et un atome du matériau est décrite par un facteur de structure atomique $f(\vec{q}, E)$ dont la valeur dépend de la structure cristallographique du matériau. Ce facteur décrit la diffusion du faisceau X pour des directions données d'incidence \vec{k}_i et de diffusion \vec{k}_s . Le vecteur de diffraction est défini comme $\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i$. Le facteur de structure $f(\vec{q}, E)$ d'un élément s'exprime comme la somme entre une partie dépendant uniquement du vecteur diffraction $f_0(\vec{q})$ et une partie dépendant de l'énergie du faisceau X, $f'(E) + if''(E)$ (diffusion résonnante ou anormale). Si l'on considère maintenant que chaque atome est situé à une position \vec{r} au sein d'un cristal possédant une périodicité alors le facteur de structure total F (sans les contributions anormales) est la somme de toutes les contributions des atomes du cristal.

$$F(\vec{q}, E) = \sum_j f_0(\vec{q}) \exp i\vec{q}\vec{r}_j = \sum_j f_0(\vec{q}) \exp i\phi \quad (\text{G.1})$$

Si l'on considère un cristal contenant une part A d'atomes anormaux et une part N d'atomes non-anormaux alors le facteur de structure total F_T est la somme des facteurs de structure pour les deux types d'atomes.

$$F_T(\vec{q}, E) = F_A(\vec{q}, E) + F_N(\vec{q}, E) \quad (\text{G.2})$$

Enfin, il reste à tenir compte des corrections anormales :

$$F(\vec{q}, E) = F_T(\vec{q}, E) + \frac{|F_A(\vec{q}, E)|}{f_0^A(\vec{q})} (f'_A(E) + if''_A(E)) \exp i\phi_A \quad (\text{G.3})$$

L'intensité I mesurée en chaque point de la cartographie varie comme :

$$I(\vec{q}, E) \propto F_T F_T^* \quad (\text{G.4})$$

La mesure de $I(\vec{q}, E)$ à plusieurs énergies autour du seuil d'absorption d'un élément permet de remonter aux parties anormale $|F_A(\vec{q})|$ (c'est-à-dire contenant uniquement de l'information sur l'élément en résonance) et non anormale $|F_N(\vec{q})|$ de l'intensité diffractée. On obtient alors un contraste chimique dans l'espace réciproque.

G.2 Mesures DAFS de structure fine en condition de diffraction

Il est également possible de choisir un point particulier dans l'espace réciproque (zone d'iso-contrainte) et d'y mesurer la variation de l'intensité diffractée pour des énergies au-delà du seuil d'absorption. Les oscillations observées ¹ sont caractéristiques de l'environnement local des atomes résonants situés dans le volume iso-contraint. Cela permet d'en extraire les éventuelles variations locales de paramètres de maille et/ou de composition.

1. Le formalisme pour expliquer l'origine de ces oscillations ne sera pas développé plus avant. Il nécessite toutefois de prendre en compte un terme oscillant additionnel dans le facteur de structure des atomes anormaux. Se référer à [PrH⁺99] pour un traitement détaillé.

Annexe H

Dopage n et p de couches d'AlGaN et de GaN

H.1 Dopage d'une couche de GaN

Les dopages p et n de couches de matériaux III-N sont des étapes indispensables pour la réalisation de dispositifs émetteurs de lumière de type jonction p-n.[AA92] Si le dopage n grâce à l'incorporation de Si est bien maîtrisé pour les matériaux III-N (taux de dopage $n > 10^{20}$ porteurs.cm⁻³), le dopage p est problématique. Pour le dopage p, le dopant utilisé comme accepteur est le Mg.¹ Toutefois, son incorporation et activation² sont délicates. Dans le cas de couches de GaN réalisées par PA-MBE, le Mg introduit durant la croissance a pour effet de modifier la cinétique de croissance.[MDP99][MAH⁺04] La fenêtre de croissance (température de croissance et rapports de flux : $\frac{\phi_{III}}{\phi_N}$ mais aussi $\frac{\phi_{Mg}}{\phi_{III}}$) permettant son incorporation homogène dans la couche est particulièrement étroite. En dehors de celle-ci, le Mg a tendance à ségréger en surface ou à former des clusters au sein de la couche. Même une fois incorporé dans la couche, seule une faible fraction du Mg (quelques pourcents) participe au dopage.[SHH⁺00a][LMZ⁺11] Les taux d'incorporation étant faibles (de l'ordre de 10^{18} - 10^{19} atomes.cm⁻³), les taux de dopages le sont donc également (inférieurs à 10^{18} porteurs.cm⁻³). Afin d'améliorer l'incorporation du Mg dans le GaN, de faibles températures de croissance (680 °C) sont généralement utilisées, ainsi qu'un rapport de flux Ga/N proche de 1.[GBC97][MAH⁺04] Il a toutefois été rapporté des taux de dopage de 10^{18} porteurs.cm⁻³ à haute température (770 °C) et fort excès de Ga.[BLC⁺04]

Même en considérant que l'intégralité du Mg est incorporé sur des sites substitutionnels dans la couche, seule une faible proportion d'entre eux participe effectivement au dopage. Généralement, il est considéré que seul 1 % des atomes de Mg est ionisé à température ambiante. Cela est dû à une énergie d'activation de l'accepteur (équation H.1, E_A niveau d'énergie de l'accepteur et E_V niveau d'énergie de la bande de valence) de l'ordre de 100-200 meV.[KXDM00] [CKK⁺02] [Šantić04] [Šantić06] [LMZ⁺11]

$$\Delta E_A = E_A - E_V \quad (H.1)$$

Un remède serait d'augmenter fortement le flux de Mg durant la croissance, mais en pratique cela ne permet pas d'améliorer le dopage. Un optimum entre teneur en Mg et concentration de porteurs est généralement trouvé pour des flux de Mg faibles, représentant 1 à 2 % du flux de Ga.

Nous avons mesuré à 300K un taux de dopage p de 1.10^{17} porteurs.cm⁻³ pour une couche GaN^{N154} (500 nm) réalisé à 700 °C ($T_{Mg} = 280$ °C) et un taux de dopage n de $1.6.10^{19}$ porteurs.cm⁻³ (couche GaN^{N1420} 420 nm, $T_{Si} = 900$ °C). Les faibles taux de dopage n et p mesurés (d'environ d'un

1. L'utilisation d'autres matériaux, Zn, Be ou Cd, s'est avérée infructueuse.[Aka07] Cependant, il semble qu'il soit possible de réaliser du GaN-p grâce à du Be. [PMW⁺00] Afin d'améliorer le dopage, il a également été proposé divers co-dopage : Mg-O [KKK⁺02], Mg-Be [NSGP⁺00].

2. En MBE, et contrairement à la MOCVD, l'activation du dopage par recuit (ou irradiation) sous N₂ post-croissance n'est pas nécessaire. Cela est dû à la faible quantité d'H₂, pouvant passifier le Mg, au sein de l'enceinte MBE.

Teneur en Al	épaisseur (μm)	T_s ($^{\circ}\text{C}$)	T_{Mg} ($^{\circ}\text{C}$)	Taux de dopage (cm^{-3})	Réf.
$\text{Al}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{N}$	0,5	720	380	non mesurable	N1083
	1	720	320	non mesurable	N1093
	1	670	340	$1,6 \cdot 10^{13}$	N1094
	0,6	730	1100 (Si)	$2,5 \cdot 10^{17}$ (350 K)	N1086

TABLE H.1 – Couches $\text{Al}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{N}$ dopées Mg (sauf N1086 dopée Si) et taux de dopage mesurés à 300 K par effet Hall.

ordre de grandeur plus faible que les meilleurs taux de dopage rapportés) sont sans doute liés à des flux de dopants (Mg et Si) inadaptés.

H.2 Dopage d'une couche d'AlGaIn

Lorsque de l'Al est introduit, le dopage p est encore plus problématique.[SC02] En effet, l'énergie d'activation du Mg augmente encore avec la teneur en Al de l'alliage, pour atteindre $\Delta E_A = 500\text{-}600$ meV pour le binaire AlN et 400 meV pour des teneurs fortes en Al (aux alentours de $x = 70\%$).[SdW98][LON⁺02][NKK⁺05][TKM06][DLM⁺11] En pratique, cela implique que dans un alliage d'AlGaIn :Mg seuls environ $10^{-6}\%$ des atomes de Mg sont ionisés. Pour des taux d'incorporation du Mg de 10^{20} at.cm⁻³, cela ne laisse espérer que des taux de dopage de 10^{14} trous.cm⁻³. Même pour de faibles teneurs en Al ($x = 0,15$), l'énergie d'ionisation du Mg est déjà de 250 meV. Une solution pour contourner ce problème est l'utilisation de super-réseaux $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$. [LON⁺02] Dans le cas de teneurs moyennes en Al faibles, il est possible d'utiliser des périodes comprenant de faibles teneurs en Al dans le puits et dans la barrières. Dans ce cas, il est intéressant de les doper tous deux Mg. Par exemple pour un alliage moyen à 23 % en Al, des périodes $\text{Al}_{0,17}\text{Ga}_{0,83}\text{N}/\text{Al}_{0,36}\text{Ga}_{0,64}\text{N}$ permettent d'atteindre un dopage de 10^{17} trous.cm⁻³ et une énergie d'activation de 195 meV.[KWL⁺04] Lorsque la teneur moyenne en Al augmente, il est plus intéressant de réaliser des structures GaN : Mg/AlGaIn : Mg voire GaN : Mg/AlN : Mg lorsque la teneur en Al recherchée est élevée. Au cours de notre étude, nous nous sommes donc limités au cas de super-réseaux GaN/AlN courtes périodes dopés Mg (sans succès) ou Si, pour obtenir du dopage n, cf. chapitre 4.

Des essais de dopage p sur des couches à forte teneur en Al ont été réalisés. Afin de tenter d'obtenir du dopage, différents flux de Mg et températures de croissance ont été utilisés et le rapport de flux III/N a été optimisé (à flux d'Al fixe avec optimisation du flux de Ga pour garder la surface lisse et sans accumulation de Mg sur la surface).

Les résultats des mesures Hall à température ambiante sont présentés tableau H.1. On note que les mesures Hall sont rendus difficiles par le caractère extrêmement résistif des couches ainsi que leur faible (voir inexistant) taux de dopage p. Pour comparaison, un résultat sur une couche dopée n (sans optimisation de la croissance) est également donné. Le caractère très résistif des couches d'AlGaIn est souligné par les très faibles courants injectés (de l'ordre de 1-100 pA pour les couches non-dopées ou très légèrement dopées p, contre 1 μA pour la couche AlGaIn^{N1086} dopée n). Il est également à souligner la difficulté de réaliser des contacts ohmiques, nécessaires aux mesures, sur ce type de couches.

Bibliographie

- [AA92] I. AKASAKI et H. AMANO : Conductivity control of AlGa_N, Fabrication of Al-GaN/GaN Multi-Heterostructure and their Application to UV/Blue Light Emitting Devices. *MRS Proceedings*, 242:383, 1992.
- [ABD⁺96] O. AMBACHER, M. S. BRANDT, R. DIMITROV, T. METZGER, M. STUTZMANN, R. A. FISCHER, A. MIEHR, A. BERGMAIER et G. DOLLINGER : Thermal stability and desorption of Group III nitrides prepared by metal organic chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology, B*, 14:3532, 1996.
- [ABF⁺97] H. ANGERER, D. BRUNNER, F. FREUDENBERG, O. AMBACHER, M. STUTZMANN, R. HÖPLER, T. METZGER, E. BORN, G. DOLLINGER, A. BERGMAIER, S. KARSCH et H.-J. KÖRNER : Determination of the Al mole fraction and the band gap bowing of epitaxial Al_xGa_{1-x}N films. *Applied Physics Letters*, 71:1504, 1997.
- [ABJ⁺02] C. ADELMANN, J. BRAULT, D. JALABERT, P. GENTILLE, H. MARIETTE, G. MULA et B. DAUDIN : Dynamically stable gallium surface coverages during plasma-assisted molecular-beam epitaxy of (0001) GaN. *Journal of Applied Physics*, 91:9638, 2002.
- [ABM⁺03] C. ADELMANN, J. BRAULT, G. MULA, B. DAUDIN, L. LYMPERAKIS et J. NEUGEBAUER : Gallium adsorption on (0001) GaN surfaces. *Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics*, 67:165419, 2003.
- [ABMG⁺01] C. ADELMANN, J. BRAULT, E. MARTINEZ-GUERRERO, G. MULA, H. MARIETTE, Le Si DANG et B. DAUDIN : Molecular-Beam Epitaxy of GaN : A Phase Diagram. *phys. stat. sol. (a)*, 188:575, 2001.
- [Ada09] Sadao ADACHI, éditeur. *Properties of semiconductors alloys :group-IV, III-V and II-VI semiconductors*. John Wiley , & Sons Ltd, 2009.
- [ADO⁺04] C. ADELMANN, B. DAUDIN, R. A. OLIVER, G. A. D. BRIGGS et R. E. RUDD : Nucleation and growth of GaN/AlN quantum dots. *Physical Review B*, 70:125427, 2004.
- [AHA⁺96] A. ARGOITIA, C. HAYMAN, J. C. ANGUS, L. WANG, J. S. DYCK et K. KASH : Low pressure synthesis of bulk, polycrystalline gallium nitride. *Applied Physics Letters*, 70:179, 1996.
- [AKA⁺98] T. AKASAKA, Y. KOBAYASHI, S. ANDO, N. KOBAYASHI et M. KUMAGAI : Selective MOVPE of GaN and Al_xGa_{1-x}N with smooth vertical facets. *Journal of Crystal Growth*, 189-190:72, 1998.
- [Aka07] Isamu AKASAKI : Key inventions in the history of nitride-based blue LED and LD. *Journal of Crystal Growth*, 300:2–10, 2007.
- [ALN⁺05] M. ALBRECHT, L. LYMPERAKIS, J. NEUGEBAUER, J. E. NORTHRUP, L. KIRSTE, M. LEROUX, I. GRZEGORY, S. POROSKI et H. P. STRUNK : Chemically ordered Al_xGa_{1-x}N alloys : Spontaneous formation of natural quantum wells. *Physical Review B*, 71:035314, 2005.
- [Amb98] O. AMBACHER : Growth and applications of Group-III nitrides. *Journal of Physics D*, 31:2653–2710, 1998.

- [AO00] A. D. ANDREEV et E. P. O'REILLY : Theory of the electronic structure of GaN/AlN hexagonal quantum dots. *Physical Review B*, 62:15851, 2000.
- [AO01] A. D. ANDREEV et E. P. O'REILLY : Optical transitions and radiative lifetime in GaN/AlN self-organized quantum dots. *Applied Physics Letters*, 79:521, 2001.
- [AR99] R. AVERBECK et H. RIECHERT : Quantitative Model for the MBE-Growth of Ternary Nitrides. *Physica Status Solidi A : Applications and Materials Science*, 176:301, 1999.
- [ARB⁺07] B. AMSTATT, J. RENARD, C. BOUGEROL, E. BELLET-AMALRIC, B. GAYRAL et B. DAUDIN : Growth of m-plane GaN quantum wires and quantum dots on m-plane 6H-SiC. *Journal of Applied Physics*, 102:074913, 2007.
- [ARB⁺09] B. AMSTATT, J. RENARD, C. BOUGEROL, E. BELLET-AMALRIC, B. GAYRAL et B. DAUDIN : Quantum dot to quantum wire transition of m-plane GaN islands. *Physical Review B*, 79:035313, 2009.
- [ARP69] C. ARGUELLO, D. L. ROUSSEAU et S. P. S. PORTO : First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals. *Phys. Rev.*, 181:1351, 1969.
- [ASJ⁺03] C. ADELMANN, E. SARIGIANNIDOU, D. JALABERT, Y. HORI, J.-L. ROUVIÈRE, B. DAUDIN, S. FANGET, C. BRU-CHEVALLIER, T. SHIBATA et M. TANAKA : Growth and optical properties of GaN/AlN quantum wells. *Applied Physics Letters*, 82:4154, 2003.
- [BAB⁺97] D. BRUNNER, H. ANGERER, E. BUSTARRET, F. FREUDENBERG, R. HÖPLER, R. DIMITROV, O. AMBACHER et M. STUTZMANN : Optical constant of epitaxial AlGaIn films and their temperature dependence. *Journal of Applied Physics*, 82:5090, 1997.
- [Baj01] K. K. BAJAJ : Use of excitons in materials characterization of semiconductor system. *Materials Science & Engineering : R : Reports*, 34:59, 2001.
- [BBP⁺97] L. BERGMAN, M. D. BREMSER, W. G. PERRY, R. F. DAVIS, M. DUTTA et R. J. NEMANICH : Raman analysis of the configurational disorder in Al_xGa_{1-x}N films. *Applied Physics Letters*, 71:2157, 1997.
- [BBR⁺98] A. BOURRET, A. BARSKI, J. L. ROUVIÈRE, G. RENAUD et A. BARBIER : Growth of aluminium nitride on (111) silicon : Microstructure and interface structure. *Journal of Applied Physics*, 83:2003, 1998.
- [BCK05] J. V. BARTH, G. COSTANTINI et K. KERN : Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces. *Nature*, 437:671, 2005.
- [BD06] S. W. BURNHAM et W. A. DOOLITTLE : *In situ* growth regime characterization of AlN using reflection high energy electron diffraction. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 24:2100, 2006.
- [BF02] F. BERNARDINI et V. FIORENTINI : Nonlinear Behavior of Spontaneous and Piezoelectric Polarization in III-V Nitride Alloys. *Physica Status Solidi A : Applications and Materials Science*, 190:65–73, 2002.
- [BFAG04] F. BECHSTEDT, J. FURTHMÜLLER, O. AMBACHER et R. GOLDHAHN : Comment on "Mie Resonances, Infrared Emission, and the Band Gap of InN". *Physical Review Letters*, 93:269701, 2004.
- [BFK10] R. G. BANAL, M. FUNATO et Y. KAWAKAMI : Characteristics of high Al-content Al-GaN/AlN quantum wells fabricated by modified migration enhanced epitaxy. *physica status solidi (c)*, 7:2111, 2010.
- [BFV97] F. BERNARDINI, V. FIORENTINI et D. VANDERBILT : Spontaneous polarization and piezoelectric constant of III-V nitrides. *Phys. Rev. B*, 56:R10024–R10027, 1997.

- [BGR⁺05] C. BUCHHEIM, R. GOLDHAHN, M. RAKEL, C. COBET, N. ESSER, U. ROSSOW, D. FUHRMANN et A. HANGLEITER : Dielectric function and critical points of the band structure for AlGa_N alloys. *phys. stat. sol. (b)*, 242:2610, 2005.
- [BJB⁺01] A. BABINSKI, J. JASINSKI, R. BOZEK, A. SZEPIELOW et J. M. BARANOWSKI : Rapid thermal annealing of InAs/GaAs quantum dots under a GaAs proximity cap. *Applied Physics Letters*, 79:2576, 2001.
- [BJW97] N. P. BARRADAS, C. JEYNES et R. P. WEBB : Simulated annealing analysis of Rutherford backscattering data. *Applied Physics Letters*, 71:291, 1997.
- [BKS⁺96] A. D. BYKHOVSKI, V. V. KAMINSKI, M. S. SHUR, Q. C. CHEN et M. A. KHAN : Pyroelectricity in gallium nitride thin films. *Applied Physics Letters*, 69:3254, 1996.
- [BLC⁺04] A. BHATTACHARYYA, W. LI, J. CABALU, T. D. MOUSTAKAS, DAVID J. SMITH et R. L. HERVIG : Efficient p-type doping of GaN films by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 85:4956, 2004.
- [BMZ⁺09] A. BHATTACHARYYA, T. D. MOUSTAKAS, L. ZHOU, D. J. SMITH et W. HUG : Deep ultraviolet emitting AlGa_N quantum wells with high internal quantum efficiency. *Applied Physics Letters*, 94:181907, 2009.
- [BNKT05] B. BORISOV, S. NIKISHIN, V. KURYATKOV et H. TEMKIN : Enhanced deep ultraviolet luminescence from AlGa_N quantum wells grown in the three-dimensional mode. *Applied Physics Letters*, 87(19):191902, 2005.
- [BOHCC⁺99] M. J. BERGMANN, Ü. ÖZGÜR, Jr. H. C. CASEY, J. F. MUTH, Y. C. CHANG, R. M. KOLBAS, R. A. RAO, C. B. EOM et M. SCHURMAN : Linear optical properties of a heavily Mg-doped Al_{0.09}Ga_{0.91}N epitaxial layer. *Applied Physics Letters*, 74:3188, 1999.
- [BP72] E. BAUER et H. POPPA : Recent advances in epitaxy. *Thin Solid Films*, 12:167, 1972.
- [Bra99] W. BRAUN, éditeur. *Applied RHEED : reflection high-energy electron diffraction during crystal growth*. Springer, 1999.
- [BRS⁺06] K. A. BERTNESS, A. ROSHKO, N. A. SANFORD, J. M. BARKER et A. V. DAVYDOV : Spontaneously grown GaN and AlGa_N nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 287: 522, 2006.
- [Bru98] H. BRUNE : Microscopic view of epitaxial metal growth : nucleation and aggregation. *Surface Science Reports*, 31:125, 1998.
- [BSP⁺04] A. BELL, S. SRINIVASAN, C. PLUMLEE, H. OMIYA, F. A. PONCE, J. CHRISTEN, S ; TANAKA, A. FUJIOKA et Y. NAKAGAWA : Exciton freeze-out and thermally activated relaxation at local potential fluctuations in thick Al_xGa_{1-x}N layers. *Journal of Applied Physics*, 95:4670, 2004.
- [BvdM86] E. BAUER et J. H. van der MERWE : Structure and growth of crystalline superlattices : From monolayer to superlattice. *Phys. Rev. B*, 33:3657, 1986.
- [BYT⁺11] K. BAN, J.-I. YAMAMOTO, K. TAKEDA, K. LEE, M. IWAYA, T. TAKEUCHI, S. KAMIYAMA, I. AKASAKI et I. AMANO : Internal Quantum Efficiency of Whole-composition-Range AlGa_N Multiquantum Wells. *Applied Physics Express*, 4:052101, 2011.
- [CAA⁺97] A. CROS, H. ANGERER, O. AMBACHER, M. STUTZMANN, R. HÖPLER et T. METZGER : Raman study of the optical phonons in Al_xGa_{1-x}N alloys. *Solid State Communications*, 104:35, 1997.
- [CAS⁺98] X. A. CAO, C. R. ABERNATHY, R. K. SINGH, S. J. PEARTON, M. FU, V. SARVEPALLI, J. A. SEKHAR, J. C. ZOLPER, D. J. RIEGER, J. HAN, T. J. DRUMMOND et R. J.

- SHUL : Ultrahigh Si⁺ implant activation efficiency in GaN using a high-temperature rapid thermal process system. *Applied Physics Letters*, 73:229, 1998.
- [CB90] J. CHRISTEN et D. BIMBERG : Line shapes of intersubband and excitonic recombination in quantum wells : Influence of final-state interaction, statistical broadening, and momentum conservation. *Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics*, 42:7213–7219, 1990.
- [CBL⁺02] G. COLI, K. K. BAJAJ, J. LI, J. Y. LIN et H. X. JIANG : Excitonic luminescence in AlGa_N alloys with high aluminium concentrations. *Applied Physics Letters*, 80:2907, 2002.
- [CBLJ01] G. COLI, K. K. BAJAJ, J. Y. LIN et H. X. JIANG : Linewidths of excitonic luminescence transitions in AlGa_N alloys. *Applied Physics Letters*, 78:1829, 2001.
- [CCG⁺11] A. CANTARERO, A. CROS, N. GARRO, M. I. GÓMEZ-GÓMEZ, A. GARCIA, M. M. de LIMA, B. DAUDIN, A. RIZZI, C. DENKER et J. MALINDRETOS : Optical properties of nitride nanostructures. *Annalen der Physik*, 523:51, 2011.
- [CFNR⁺07] J. CORAUX, V. FAVRE-NICOLIN, H. RENEVIER, M. G. PROIETTI, B. AMSTATT, E. BELLET-AMALRIC et B. DAUDIN : Quantitative structural characterization of GaN quantum dot ripening using reflection high-energy electron diffraction. *Journal of Applied Physics*, 101:056106, 2007.
- [CGL⁺06] A. CROS, N. GARRO, J. M. LLORENS, A. GARCÍA-CRISTÓBAL, A. CANTARERO, N. GOGNEAU, E. MONROY et B. DAUDIN : Raman study and theoretical calculation of strain in GaN quantum dot multilayers. *Physical Review B*, 73:115313, 2006.
- [CGTHR10] C. CHÈZE, L. GEELHAAR, A. TRAMPERT et H. H. RIECHERT : *In situ* investigation of self-induced GaN nanowire nucleation on Si. *Applied Physics Letters*, 97:043101, 2010.
- [CHOU11] S. F. CHICHIBU, K. HAZU, T. ONUMA et A. UEDONO : Collateral evidence for an excellent radiative performance of Al_xGa_{1-x}N alloy films of high AlN mole fractions. *Applied Physics Letters*, 99:051902, 2011.
- [CKG⁺10] V. CONSONNI, M. KNELANGEN, L. GEELHAAR, A. TRAMPERT et H. RIECHERT : Nucleation mechanisms of epitaxial GaN nanowires : Origin of their self-induced formation and initial radius. *Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics*, 81:085310, 2010.
- [CKK⁺02] M. G. CHEONG, K. S. KIM, C. S. KIM, R. J. CHOI, H. S. YOON, N. W. NAMGUNG, E.-K. SUH et H. J. LEE : Strong acceptor density and temperature dependences of thermal activation energy of acceptors in a Mg-doped GaN epilayer grown by metalorganic chemical-vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 80:1001, 2002.
- [Cle06] J. E. CLEAVER : Cells have long experience of dealing with UVC light. *Nature*, 442:244, 2006.
- [CLSG06] H.-Y. CHEN, H.-W. LIN, C.-H. SHEN et S. GWO : Structure and photoluminescence properties of epitaxially oriented GaN nanorods grown on Si(111) by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 89:243105, 2006.
- [CMN⁺73] W. K. CHU, J. W. MAYER, M.-A. NICOLET, T. M. BUCK, G. AMSEL et F. EISEN : Principles and applications of ion beam techniques for the analysis of solids and thin films. *Thin Solid Films*, 17:1–41, 1973.
- [CPMSG⁺10] X. J. CHEN, G. PERILLAT-MERCEROZ, D. SAM-GIAO, C. DURAND et J. EYMERY : Homoepitaxial growth of catalyst-free GaN wires on N-polar substrates. *Applied Physics Letters*, 97:151909, 2010.

- [CRB⁺03] J. CHRISTEN, T. RIEMANN, F. BERTRAM, D. RUDLOFF, P. FISCHER, A. KASCHNER, U. HABOECK, A. HOFFMANN et C. THOMSEN : Optical micro-characterization of group-III-nitrides : correlation of structural, electronic, and optical properties. *phys. stat. sol. (c)*, 0:1795, 2003.
- [CSG⁺05] C. J. COLLINS, A. V. SAMPATH, G. A. GARRETT, W. L. SARNEY, H. SHEN, M. WRABACK, A. Yu. Nikiforov G. S. CARGILL, III et V. DIEROLF : Enhanced room-temperature luminescence efficiency through carrier localization in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys. *Applied Physics Letters*, 86(3):031916, 2005.
- [CSGS⁺00] E. CALLEJA, M. A. SÁNCHEZ-GARCÍA, F. J. SÁNCHEZ, F. CALLE, F. B. NARANJO, E. MUÑOZ, U. JAHN et K. PLOOG : Luminescence properties and defects in GaN nanocolumns grown by molecular beam epitaxy. *Physical Review B*, 62:16826, 2000.
- [CSS⁺04] V. CHAMARD, T. SCHÜLLI, M. SZTUCKI, T. H. METZGER, E. SARIGIANNIDOU, J.-L. ROUVIÈRE, M. TOLAN, C. ADELMANN et B. DAUDIN : Strain distribution in nitride quantum dot multilayers. *Physical Review B*, 69:125327, 2004.
- [CTH⁺03] R. CHIERCHIA, T. BÖTTCHER, H. HEINKE, S. EINFELDT, S. FIGGE et D. HOMMEL : Microstructure of heteroepitaxial GaN revealed by x-ray diffraction. *Journal of Applied Physics*, 93:8918, 2003.
- [CUO⁺06] S. F. CHICHIBU, A. UEDONO, T. ONUMA, B. A. HASKELL, A. CHAKRABORTY, T. KOYAMA, P. T. FINI, S. KELLER, S. P. DENBAARS, J. S. SPECK, U. K. MISHRA, S. NAKAMURA, S. YAMAGUCHI, S. KAMIYAMA, H. AMANO, I. AKASAKI, J. HAN et T. SOTA : Origin of defect-insensitive emission probability in In-containing (Al, In, Ga) N alloy semiconductors. *Nature Materials*, 5:810–816, 2006.
- [Dau08] Bruno DAUDIN : Polar and nonpolar GaN quantum dots. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20:473201, 2008.
- [DG02] J. Y. DUBOZ et J. G. GARCIA : *Low-dimensional nitride semiconductors*, chapitre GaN or the history of a scientific explosion driven by applications and markets, pages 1–10. Oxford University Press Inc., New York, 2002.
- [DGS⁺02] V. Yu. DAVYDOV, I. N. GONCHARUK, A. N. SMIRNOV, A. E. NIKOLAEV, W. V. LUNDIN, A. S. USIKOV, A. A. KLOCHIKHIN, J. ADERHOLD, J. GRAUL, O. SEMCHINOVA et H. HARIMA : Composition dependence of optical phonon energies and raman line broadening in hexagonal $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys. *Physical Review B*, 65:125203, 2002.
- [DLB⁺10] C. P. DIETRICH, M. LANGE, G. BENNDORF, J. LENZNER, M. LORENZ et M. M. GRUNDMANN : Competing exciton localization effects due to disorder and shallow defects in semiconductor alloys. *New Journal of Physics*, 12:033030, 2010.
- [DLLX08] Y. DUAN, J. LI, S.-S. LI et J.-B. XIA : Elasticity, band-gap bowing, and polarization of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys. *Journal of Applied Physics*, 103:023705, 2008.
- [DLM⁺11] R. DAHAL, J. LI, S. MAJETY, B. N. PANTHA, X. K. CAO, J. Y. LIN et H. X. JIANG : Epitaxially grown semiconducting hexagonal boron nitride as a deep ultraviolet photonic material. *Applied Physics Letters*, 98:021110, 2011.
- [DP94] L. DÄWERITZ et K. PLOOG : Contribution of reflection high-energy electron diffraction to nanometre tailoring of surfaces and interfaces by molecular beam epitaxy. *Semicond. Sci. Technol.*, 8:123, 1994.
- [DPT66] T. C. DAMEN, S. P. S. PORTO et B. TELL : Raman Effect in Zinc Oxyde. *Physical Review*, 142:570, 1966.
- [DSCM05] D. DU, D. J. SROLOVITZ, M. E. COLTRIN et C. C. MITCHELL : Systematic Prediction of Kinetically Limited Crystal Growth Morphologies. *Physical Review Letters*, 95:155503, 2005.

- [DWF⁺97] B. DAUDIN, F. WIDMANN, G. FEUILLET, Y. SAMSON, M. ARLERY et J. L. ROUVIÈRE : Stranski-Krastanow growth mode during the molecular beam epitaxy of highly strained GaN. *Physical Review B*, 56:R7069, 1997.
- [DZ03] S. V. DUDIY et Alex ZUNGER : Optical consequences of long-range order in wurtzite $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys. *Physical Review B*, 68:041302, 2003.
- [EKB⁺01] D. G. EBLING, L. KIRSTE, K. W. BENZ, N. TEOFILOV, K. THONKE et R. SAUER : Optical properties and ordering of $\text{A}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ MBE-layers. *Journal of Crystal Growth*, 227-228:453, 2001.
- [EPLO97] P. G. ELISEEV, P. PERLIN, J. LEE et M. OSIŃSKI : "Blue" temperature-induced shift and band-tail emission in InGaN-based light sources. *Applied Physics Letters*, 71:569, 1997.
- [ESH⁺07] M. ESMAEILI, M. SABOONI, H. HARATIZADEH, P. P. PASKOV, B. MONEMAR, P. O. HOLTZ, S. KAMIYAMA et M. IWAYA : Optical properties of GaN/AlGaN QW nanostructures with different well and barrier widths. *J. Phys. : Condens. Matter*, 19:356218, 2007.
- [FB03] V. A. FONOBEROV et A. A. BALANDIN : Excitonic properties of strained wurtzite and zinc-blende GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ quantum dots. *Journal of Applied Physics*, 94:7178, 2003.
- [FBM⁺07] S. FOUNTA, C. BOUGEROL, H. MARIETTE, B. DAUDIN et P. VENNÉGUÈS : Anisotropic morphology of non-polar a-plane GaN quantum dots and quantum wells. *Journal of Applied Physics*, 102:074304, 2007.
- [FGGC08] S. FERNÁNDEZ-GARRIDO, Ž. GAČEVIĆ et E. CALLEJA : A comprehensive diagram to grow InAlN alloys by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 93:191907, 2008.
- [FJSG⁺11] V. FELLMANN, P. JAFFRENNOU, D. SAM-GIAO, B. GAYRAL, K. LORENZ, E. ALVES et B. Daudin AND : Ternary AlGaIn Alloys with High Al Content and Enhanced Compositional Homogeneity Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50:031001, 2011.
- [FMJ⁺90] Z. M. FANG, K. Y. MA, D. H. JAW, R. M. COHEN et G. B. STRINGFELLOW : Photoluminescence of InSb, InAs, and InAsSb grown by organometallic vapor phase epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 67:7034–7039, 1990.
- [FRBA⁺05] S. FOUNTA, F. ROL, E. BELLET-AMALRIC, J. BLEUSE, B. DAUDIN, B. GAYRAL, H. MARIETTE et C. MOISSON : Optical properties of GaN quantum dots grown on non-polar (11-20) SiC by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 86:171901, 2005.
- [FSC⁺07] E. FELTIN, D. SIMEONOV, J.-F. CARLIN, R. BUTTÉ et N. GRANDJEAN : Narrow UV emission from homogeneous GaN/AlGaIn quantum wells. *Applied Physics Letters*, 90:021905, 2007.
- [FYHJ02] J. A. FELLOWS, Y. K. YEO, R. L. HENGHELD et D. K. JOHNSTONE : Electrical activation studies of GaN implanted with Si from low to high dose. *Applied Physics Letters*, 80:1930, 2002.
- [FYRH05] J. A ; FELLOWS, Y. K. YEO, Mee-Yi RYU et R. L. HENGHELD : Optical study of implantation damage recovery from Si-implanted GaN. *Solid State Communications*, 133:213, 2005.
- [GBAM⁺06] F. GUILLOT, E. BELLET-AMALRIC, E. MONROY, M. TCHERNYCHEVA, L. NEVOU, L. DOYENNETTE, F. H. JULIEN, Le Si DANG, T. REMMELE, M. ALBRECHT, T. SHI-

- BATA et M. TANAKA : Si-doped GaN/AlN quantum dot superlattices for optoelectronics at telecommunication wavelengths. *Journal of Applied Physics*, 100:044326, 2006.
- [GBC97] S. GUHA, N. A. BOJARCZUK et F. CARDONE : Mg in GaN : Incorporation of a volatile species at high temperatures during molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 71:1685, 1997.
- [GBG⁺00a] M. GOANO, E. BELLOTTI, E. GHILLINO, C. GARETTO, G. GHIONE et K. F. BRENNAN : Band structure nonlocal pseudopotential calculation of the III-nitride wurtzite phase materials system. Part II. Ternary alloys $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, and $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. *Journal of Applied Physics*, 88:6476, 2000.
- [GBG⁺00b] M. GOANO, E. BELLOTTI, E. GHILLINO, G. GHIONE et K. F. BRENNAN : Band structure nonlocal pseudo-potential calculation of the III-nitride wurtzite phase materials system. Part I. Binary compounds GaN, AlN, and InN. *Journal of Applied Physics*, 88:6467, 2000.
- [GDCT10] R. GARCIA-DIAZ, G. H. COCOLETZI et N. TAKEUCHI : Initial stages of the growth of Al on GaN(0001). *Journal of Crystal Growth*, 312:2419, 2010.
- [GDD⁺99] N. GRANDJEAN, B. DAMILANO, S. DALMASSO, M. LEROUX, M. LAÜGT et J. MASSIES : Built-in electric field effects in wurtzite AlGaIn/GaN quantum wells. *Journal of Applied Physics*, 86:3714, 1999.
- [GDT⁺11] Ž. GAČEVIĆ, A. DAS, J. TEUBERT, Y. KOTSAR, P. K. KANDASWAMY, Th. KEHAGIAS, T. KOUKOULA, Ph. KOMNINO et E. MONROY : Internal quantum efficiency of III-nitride quantum dot superlattices grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 109:103501, 2011.
- [GFM⁺04] N. GOGNEAU, F. FOSSARD, E. MONROY, S. MONNOYE, H. MANK et B. DAUDIN : Effects of stacking on the structural and optical properties of self-organized GaN/AlN quantum dots. *Applied Physics Letters*, 84:4224, 2004.
- [GGMS10] J. R. GRANDUSKY, S. R. GIBB, M. C. MENDRICK et L. J. SCHOWALTER : Properties of Mid-Ultraviolet Light-Emitting Diodes Fabricated from Pseudomorphic Layers on Bulk Aluminium Nitride Substrates. *Applied Physics Express*, 3:072103, 2010.
- [GJK⁺05] P. GEISER, J. JUN, S. M. KAZAKOV, P. WÄGLI, J. KARPINSKI, B. BATLOGG et L. KLEMM : $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ bulk single crystals. *Applied Physics Letters*, 86:081908, 2005.
- [GJM⁺04] N. GOGNEAU, D. JALABERT, E. MONROY, E. SARIGIANNIDOU, J. L. ROUVIÈRE, T. SHIBATA, M. TANAKA, J. M. GERARD et B. DAUDIN : Influence of AlN overgrowth on structural properties of GaN quantum wells and quantum dots grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 96:1104, 2004.
- [GJR⁺09] J. R. GRANDUSKY, V. JINDAL, J. E. RAYNOLDS, S. GUHA et F. SHAHEDIPOUR-SANDVIK : Density functional calculations of the strain effects on binding energies and adatom diffusion on (0001) GaN surfaces. *Materials Science and Engineering B*, 158:13, 2009.
- [GLB⁺05] M. GAO, Y. LIN, S. T. BRADLEY, S. A. RINGEL, J. HWANG, W. J. SCHAFF et L. J. BRILLSON : Spontaneous compositional superlattice and band-gap reduction in Si-doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ epilayers. *Applied Physics Letters*, 87:191906, 2005.
- [GLJB10] Grégory GUISEBIERS, Di LIU, Qing JIANG et Lionel BUCHAILLOT : Theoretical prediction of wurtzite III-nitride nano-materials properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:7203–7210, 2010.

- [GLM⁺98] N. GRANDJEAN, M. LEROUX, J. MASSIE, M. MESRINE et M. LAÜGT : Molecular Beam Epitaxy of GaN under N-rich Conditions using NH₃. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38:618–621, 1998.
- [GN99] H. GAO et W. D. NIX : Surface roughening of heteroepitaxial thin films. *Annual Review of Materials Science*, 29:173, 1999.
- [GSB00] H. GRILLE, Ch. SCHNITTLER et F. BECHSTEDT : Phonons in ternary group-III nitride alloys. *Physical Review B*, 61:6091, 2000.
- [GSCS10] I. GORCZYCA, T. SUSKI, N. E. CHRISTENSEN et A. SVANE : Limitations to band gap tuning in nitride semiconductors alloys. *Applied Physics Letters*, 96:101907, 2010.
- [GSCS11a] I. GORCZYCA, T. SUSKI, N. E. CHRISTENSEN et A. SVANE : Band gap bowings and anomalous pressure effects in III-V nitride alloys : Role of In-segregation. *physica status solidi (a)*, 208:1558, 2011.
- [GSCS11b] I. GORCZYCA, T. SUSKI, N. E. CHRISTENSEN et A. SVANE : Size effects in band gap bowing in nitride semiconducting alloys. *Physical Review B*, 83:153301, 2011.
- [GSM⁺04] N. GOGNEAU, E. SARIGIANNIDOU, E. MONROY, S. MONNOYE, H. MANK et B. DAUDIN : Surfactant effect of gallium during the growth of GaN on AlN (000 $\bar{1}$) by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 85:1421, 2004.
- [GSM⁺10] J. R. GRANDUSKY, J. A. SMART, M. C. MENDRICK, L. J. SCHOWALTER, K. X. CHEN et E. F. SCHUBERT : Pseudomorphic growth of thick n-type Al_xGa_{1-x}N layers on low density bulk AlN substrate for UV LED applications. *Journal of Crystal Growth*, 311:2864, 2010.
- [GSS⁺01] A. R. GOÑI, H. SIEGLE, K. SYASSEN, C. THOMSEN et J.-M. WAGNER : Effect of pressure on optical phonon modes and transverse effective charges in GaN and AlN. *Physical Review B*, 64:035205, 2001.
- [Gui07] F. GUILLOT : *Développement de nanostructures à base de semiconducteurs III-Nitrures pour l'optoélectronique infrarouge*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble I, 2007.
- [HABA⁺07] Y. HORI, T. ANDREEV, E. BELLET-AMALRIC, O. ODA, D. Le Si DANG et B. DAUDIN : The growth and rare-earth doping of GaN quantum dots on Al_xGa_{1-x}N layer by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *phys. stat. sol. (a)*, 204:290, 2007.
- [HAC⁺00] B. HEYING, R. AVERBECK, L. F. CHEN, E. HAUS, H. RIECHERT et J. S. SPECK : Control of GaN surface morphologies using plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 88:1855, 2000.
- [HAF⁺06] Y. HORI, T. ANDREEV, T. FLORIAN, E. BELLET-AMALRIC, D. Le Si DANG, M. TANAKA, O. ODA et B. DAUDIN : Undoped and rare-earth doped GaN quantum dots on AlGaIn. *phys. stat. sol. (b)*, 243:1472, 2006.
- [Har02] H. HARIMA : Properties of GaN and related compounds studied by means of Raman scattering. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14:R967, 2002.
- [HCJ⁺97] R. HELD, D. E. CRAWFORD, A. M. JOHNSTON, A. M. DABIRAN et P. I. COHEN : In Situ Control of GaN Growth by Molecular Beam Epitaxy. *Journal of Electronic Materials*, 26(3):272, 1997.
- [HFGR⁺07] I. HORCAS, R. FERÁNDEZ, J. M. GÓMEZ-RODRÍGUEZ, J. COLCHERO, J. GÓMEZ-HERRERO et A. M. BARO : WSXM : A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.*, 78:013705, 2007.
- [Hil74] R. HILL : Energy-gap variations in semiconductors alloys. *Journal of Physical Chemistry C*, 7:521–526, 1974.

- [Hir10] Hideki HIRAYAMA : Recent progress of 220-280 nm-band AlGa_N based deep-UV LEDs. *In Proc. SPIE*, volume 7617, page 76171G, 2010.
- [HKB⁺99] J. M. HAYES, M. KUBALL, A. BELL, I. HARRISON, D. KORAKAKIS et C. T. FOXON : High-temperature processing of GaN : The influence of the annealing ambient on strain in GaN. *Applied Physics Letters*, 75:2097, 1999.
- [HKO⁺02] N. HERRES, L. KIRSTE, H. OBLOH, K. KÖHLER, J. WAGNER et P. KOIDL : X-ray determination of the composition of partially strained group-III nitride layers using the Extended Bond Method. *Materials Science and Engineering B*, 91-92:425, 2002.
- [HMK⁺11] S. HWANG, D. MORGAN, A. KESLER, M. LACHAB, B. ZHANG, A. HEIDARI, H. NAZIR, I. AHMAD, J. DION, Q. FAREED, V. ADIVARAHAN, M. ISLAM et A. KHAN : 276 nm Substrate-Free Flip-Chip AlGa_N Light-Emitting Diodes. *Applied Physics Express*, 4:032102, 2011.
- [HNF⁺09] Hideki HIRAYAMA, Norimichi NOGUCHI, Sachie FUJIKAWA, Jun NORIMATSU, Norihiko KAMATA, Takayoshi TAKANO et Kenji TSUBAKI : 222-282 nm AlGa_N and InAlGa_N based deep-UV LEDs fabricated on high-quality AlN template. *In Proc. SPIE*, volume 7216, page 721621, 2009.
- [HOBAD07] Y. HORI, O. ODA, E. BELLET-AMALRIC et B. DAUDIN : GaN quantum dots grown on Al_xGa_{1-x}N layer by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *J. Appl. Phys.*, 102:024311, 2007.
- [HPMF87] G. W. HOOFT, W. A. J. A. Van Der POEL, L. W. MOLENKAMP et C. T. FOXON : Giant oscillator strength of free excitons in GaAs. *Physical Review B*, 35:8281, 1987.
- [IC04] A. ICHIYAMA et P. I. COHEN : *Reflection high-energy electron diffraction*. Cambridge University Press, 2004.
- [IKFLM⁺01] E. ILIOPOULOS, Jr K. F. LUDWIG, T. D. MOUSTAKAS, Ph. KOMNINOU, Th. KARAKOSTAS, G. NOUET et S. N. G. CHU : Epitaxial growth and self-organized superlattice structures in AlGa_N films grown by plasma assisted molecular beam epitaxy. *Materials Science and Engineering B*, 87:227, 2001.
- [IKFLMC01] E. ILIOPOULOS, Jr K. F. LUDWIG, T. D. MOUSTAKAS et S. N. G. CHU : Chemical ordering in AlGa_N alloys grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 78:463, 2001.
- [ILM03] E. ILIOPOULOS, K. F. LUDWIG et T. D. MOUSTAKAS : Complex ordering in ternary wurzite nitride alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64:1525, 2003.
- [IM02] E. ILIOPOULOS et T. D. MOUSTAKAS : Growth kinetics of AlGa_N films by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 81(2):295–297, 2002.
- [Jaf08] P. JAFFRENNOU : *Étude des propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal et des nanotubes de nitrure de bore*. Thèse de doctorat, École normale supérieure de Cachan, 2008.
- [JGT⁺08] V. JINDAL, J. R. GRANDUSKY, N. TRIPATHI, M. TUNGARE et F. SHAHEDIPOUR-SANDVIK : Density functional calculations of the binding energies and adatom diffusion on strained AlN (0001) and GaN (0001) surface. *In Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, volume 1040, pages 1040–Q06–02, 2008.
- [JLOL06] G. R. JAMES, A. W. LEITCH, F. OMNÈS et M. LEROUX : The effect of exciton localization on the optical and electrical properties of undoped and Si-doped Al_xGa_{1-x}N. *Semicond. Sci. Technol.*, 21:744, 2006.
- [JMS⁺10] V. N. JMERIK, A. M. MIZEROV, T. V. SHUBINA, A. A. TOROPOV, K. G. BELYAEV, A. A. SITNIKOVA, M. A. YAGOVKINA, P. S. KOP'EV, E. V. LUTSENKO, A. V. DANILCHYK, N. V. RZHEUTSKII, G. P. YABLONSKII et B. Monemar and S. V. IVANOV :

- Optically pumped lasing at 300.4 nm in AlGaIn MQW structures grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on c-Al₂O₃. *Phys. Stat. Solidi. (a)*, 207:1313, 2010.
- [JMS11] H. JÄRVENPÄÄ, S. MÄKINEN et M. SEPPÄNEN : Patent and publishing activity sequence over a technology's life cycle. *Technological Forecasting & Social Change*, 78:283, 2011.
- [JSM⁺09] V. N. JMERIK, T. V. SHUBINA, A. M. MIZEROV, K. G. BELYAEV, A. V. SAKHAROV, M. V. ZAMORYANSKAYA, A. A. SITNIKOVA, V. YU. DAVYDOV, P. S. KOP'EV, E. V. LUTSENKO, N. V. RZHEUTSKII, A. V. DANILCHIK, G. P. YABLONSKII et S. V. IVANOV : AlGaIn quantum well structures for deep-UV LEDs grown by plasma-assisted MBE using sub-monolayer digital-alloying technique. *Journal of Crystal Growth*, 311:2080, 2009.
- [JSS09a] V. JINDAL et F. SHAHEDIPOUR-SANDVIK : Density functional theoretical study of surface structure and adatom kinetics for wurzite AlN. *J. Appl. Phys.*, 105:084902, 2009.
- [JSS09b] V. JINDAL et F. SHAHEDIPOUR-SANDVIK : Theoretical prediction of GaN nanostructure equilibrium and nonequilibrium shapes. *J. Appl. Phys.*, 106:083115, 2009.
- [JWNO00] S. C. JAIN, M. WILLANDER, J. NARAYAN et R. Van OVERSTRAETEN : III-nitrides : Growth, characterization, and properties. *Journal of Applied Physics*, 87:965–1006, 2000.
- [KAG⁺03] G. KOBLMUELLER, R. AVERBECK, L. GEELHAAR, H. RIECHERT, W. HÖSSLER et P. PONGRATZ : Growth diagram and morphology of AlN thin films grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 93:9591, 2003.
- [KaYDH⁺06] V. I. KOZLOVSKY, Y. K. Skasyrsky ans Y. DIKME, H. HALISCH, R. H. JANSEN, V. G. LITVINOV et M. HEUKEN : Cathodoluminescence and electrophysical characterization of Al_xGa_{1-x}N epilayers. *phys. stat. sol. (c)*, 3:2121, 2006.
- [KBJ⁺09] P. K. KANDASWAMY, C. BOUGEROL, D. JALABERT, P. RUTERANA et E. MONROY : Strain relaxation in short-period polar GaN/AlN superlattices. *Journal of Applied Physics*, 106:013526, 2009.
- [KBK07] Asif KHAN, Krishnan BALAKRISHNAN et Tom KATONA : Ultraviolet light-emitting diodes based on group three nitrides. *Nature Photonics*, 2:77–84, 2007.
- [KC06] S. KASAP et P. CAPPER, éditeurs. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer Science, New York, 2006.
- [KCTR10] M. KNELANGEN, V. CONSONNI, A. TRAMPERT et H. RIECHERT : *In situ* analysis of strain relaxation during catalyst-free nucleation and growth of GaN nanowires. *Nanotechnology*, 21:245705, 2010.
- [KDF⁺99] M. KUBALL, F. DEMANGEOT, J. FRANDON, M. A. RENUCCI, H. SANDS, D. N. BATCHELDER, S. CLUR et O. BRIOT : Degradation of AlGaIn during high-temperature annealing monitored by ultraviolet Raman scattering. *Applied Physics Letters*, 74:549, 1999.
- [KG99] H. KOBAYASHI et W. M. GIBSON : Lattice location of Ca in GaN using ion channeling. *Applied Physics Letters*, 74:2355, 1999.
- [KGBA⁺08] P. K. KANDASWAMY, F. GUILLOT, E. BELLET-AMALRIC, E. MONROY, L. NEVOU, A. MICHON, F. H. JULIEN, E. BAUMANN, F. R. GIOGETTA, D. HOFSTETTER, T. REMMELE, M. ALBRECHT, S. BIRNER et Le Si DANG : GaN/AlN short-period superlattices for intersubband optoelectronics : A systematic study of their epitaxial growth, design, and performance. *Journal of Applied Physics*, 104:093501, 2008.

- [Kha06] Asif KHAN : Device physics : A bug-beating diode. *Nature (London, United Kingdom)*, 441:299, 2006.
- [KHI⁺04] S. KAKO, K. HOSHINO, S. IWAMOTO, S. ISHIDA et Y. ARAKAWA : Exciton and biexciton luminescence from single hexagonal GaN/AlN self-assembled quantum dots. *Applied Physics Letters*, 85:64, 2004.
- [Kim03] H. KIM : Atomic layer deposition of metal and nitride thin film : Current research efforts and applications for semiconductor device processing. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 21:2231, 2003.
- [KKC⁺11] M. KNEISSL, T. KOLBE, C. CHUA, V. KUELLER, N. LOBO, J. STELLMACH, A. KNAUER, H. RODRIGUEZ, S. EINFELDT, Z. YANG, N. M. JOHNSON et M. WEYERS : Advances in group III-nitride-based deep UV light-emitting diode technology. *Semicond. Sci. Technol.*, 26:014036, 2011.
- [KKK⁺02] G. KIPSHIDZE, V. KURYATKOV, B. Borisovand Yu. KUDRYATSEV, R. ASOMOZA, S. NIKISHIN et H. TEMKIN : Mg and O codoping in p-type GaN and $A_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 0.08$). *Applied Physics Letters*, 80:2910, 2002.
- [KKO⁺93] M. Asif KHAN, J. N. KUZNIA, D. T. OLSON, T. GEORGE et W. T. PIKE : GaN/AlN digital alloy short-period superlattices by switched atomic layer metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 63:3470, 1993.
- [KKS⁺09] V. P. Kladko, A. F. KOLOMYS, M. V. SLOBODIAN, V. V. STRELCHUK, V. G. RAYCHEVA, A. E. BELYAEV, S. S. BUKALOV, H. HARDTDEGEN, V. A. SYDORUK, N. KLEIN et S. A. VITUSEVICH : Internal strains and crystal structure of the layers in AlGa_xN heterostructures grown on a sapphire substrate. *Journal of Applied Physics*, 105:063515, 2009.
- [KKWW85] T. S. KUAN, T. F. KUECH, W. I. WANG et L. WILKIE : Long-Range Order in $Al_xGa_{1-x}As$. *Physical Review Letters*, 54:201, 1985.
- [KKZ⁺03] G. KIPSHIDZE, V. KURYATKOV, K. ZHU, B. BORISOV et M. HOLTZ : AlN/AlGa(In)N superlattice light-emitting diodes at 280 nm. *Journal of Applied Physics*, 93:1363, 2003.
- [KLM97] D. KORAKAKIS, K. F. LUDWIG et T. D. MOUSTAKAS : Long range order in $Al_xGa_{1-x}N$ films grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 71:72, 1997.
- [KLS96] K. KIM, W. LAMBRECHT et B. SEGALL : Elastic constants and related properties of tetrahedrally bounded BN, AlN, GaN, and InN. *Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics*, 53:16310, 1996.
- [KMS06] M. KAZAN, P. MASRI et M. SUMIYA : Zone center optical phonons in $Al_xGa_{1-x}N$ mixed crystals. *Journal of Applied Physics*, 100:013508, 2006.
- [KOK⁺01] Y. KAWAKAMI, K. OMAE, A. KANETA, K. OKAMOTO, T. IZUMI, S. SAJOU, K. INOUE, Y. NARUKAWA, T. MUKAI et Sg. FUJITA : Radiative and Non-radiative Recombination Processes in GaN-Based Semiconductors. *Physica Status Solidi A : Applications and Materials Science*, 183:41, 2001.
- [KPC⁺95] N. H. KARAM, T. PARODOS, P. COLTER, D. MCNULTY, W. ROWLAND, J. SCHETZINA, N. EL-MASRY et S. M. BEDAIR : Growth of device quality GaN at 550 °C by atomic layer epitaxy. *Applied Physics Letters*, 67:94, 1995.
- [Kri47] R. S. KRISHNAN : Raman spectrum of alumina and the luminescence of ruby. *Proceedings Mathematical Sciences*, 26:450, 1947.

- [KRL⁺09] N. A. KATCHO, M. I. RICHARD, O. LANDRÉ, G. TOURBOT, M. G. PROIETTI, H. RENVIER, V. FAVRE-NICOLIN, B. DAUDIN, G. CHEN, J. J. ZHANG et G. BAUER : Structural properties of Ge/Si(001) nano-islands and AlGa_N nanowires by Diffraction Anomalous Fine Structure and Multiwavelength Anomalous Diffraction. *Journal of Physics : Conference Series*, 190:012129, 2009.
- [KSS⁺06] E. KUOKSTIS, W. H. SUN, M. SHATALOV, J. W. YANG et M. A. KHAN : Role of alloy fluctuations in photoluminescence dynamics of AlGa_N epilayers. *Applied Physics Letters*, 88:261905, 2006.
- [KWH⁺98] D. D. KOLESKE, A. E. WICKENDE, R. L. HENRY, W. J. DESISTO et R. J. GORMAN : Growth model for GaN with comparison to structural, optical, and electrical properties. *Journal of Applied Physics*, 84:1998, 1998.
- [KWL⁺04] J. K. KIM, E. L. WALDRON, Y. L. LI, TH. GESSMANN et E. F. SCHUBERT : P-type conductivity in bulk Al_xGa_{1-x}N and Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N superlattices with average Al mole fraction > 20%. *Applied Physics Letters*, 84:3310, 2004.
- [KWL07] S. T. KING, M. WEINERT et L. LI : Atomistic view of the Autosurfactant Effect during GaN Epitaxy. *Physical Review Letters*, 98:206106, 2007.
- [KXDM00] P. KOZODOY, H. XING, S. P. DEENBAARS et U.K. MISHRA : Heavy doping effects in Mg-doped GaN. *Journal of Applied Physics*, 87:1832, 2000.
- [LAM⁺07] K. LORENZ, E. ALVES, T. MONTEIRO, A. CRUZ et M. PERES : Structural and optical characterization of Eu implanted Al_xGa_{1-x}N. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B*, 257:307, 2007.
- [LAR⁺08] K. LORENZ, E. ALVES, I. S. ROQAN, R. W. MARTIN, C. TRAGER-COWAN, K. P. O'DONNELL et I. M. WATSON : Rare earth doping of III-nitride alloys by ion implantation. *phys. stat. sol. (a)*, 205:34, 2008.
- [LBARO03] M. LAÜGT, E. BELLET-AMALRIC, P. RUTERANA et F. OMNÈS : Ordering in undoped hexagonal Al_xGa_{1-x}N grown on sapphire (0001) with 0.09<x<0.247. *physica status solidi (b)*, 236:729, 2003.
- [LBP01] Ming S. LIU, Les A. BURSILL et S. PRAWER : Optical phonons of hexagonal Al_xGa_{1-x}N : Simulation and experiment. *Journal of Applied Physics*, 90:1761, 2001.
- [LBRD09] O. LANDRÉ, C. BOUGEROL, H. RENEVIER et B. DAUDIN : Nucleation mechanism of GaN nanowires grown on (111) Si by molecular beam epitaxy. *Nanotechnology*, 20:415602, 2009.
- [LDN⁺01] M. J. LUKITSCH, Y. V. DANYLYUK, V. M. NAIK, C. HUANG, G. W. AUNER et L. RIMAI : Optical and electrical properties of Al_{1-x}In_xN films grown by plasma source molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 79:632, 2001.
- [LFJ⁺10] O. LANDRÉ, V. FELLMANN, P. JAFFRENNOU, C. BOUGEROL, H. RENEVIER, A. CROS et B. DAUDIN : Molecular beam epitaxy growth and optical properties of AlN nanowires. *Applied Physics Letters*, 96:061912, 2010.
- [LKLP97] H. LIU, J. G. KIM, M. H. LUDWIG et R. M. PARK : On the kinetics of growth of highly defective GaN epilayers and the origin of deep trap responsible for yellow-band luminescence. *Applied Physics Letters*, 71:347, 1997.
- [LMJ05] S. P. LEPKOWSKI, J. A. MAJEWSKI et G. JURCZAK : Nonlinear elasticity in III-N compounds : *Ab initio* calculations. *Physical Review B*, 72:245201, 2005.
- [LMZ⁺11] R. R. LIETEN, V. MOSTNYI, L. ZHANG, K. CHENG, M. LEYS, S. DEGROOTE, G. BUCHOWICZ, O. DUBON et G. BORGHS : Mg doping of GaN by molecular beam epitaxy. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44:135406, 2011.

- [LON⁺02] J. LI, T. N. ODER, M. L. NAKARMI, J. Y. LIN et H. X. JIANG : Optical and electrical properties of Mg-doped p-type $A_xGa_{1-x}N$. *Applied Physics Letters*, 80:1210, 2002.
- [LSR⁺08] O. LANDRÉ, R. SONGMUANG, J. RENARD, E. BELLET-AMALRIC, H. RENEVIER et B. DAUDIN : Plasma-assisted molecular beam epitaxy growth of GaN nanowires using indium-enhanced diffusion. *Applied Physics Letters*, 93:183109, 2008.
- [LSTU11] W. V. LUNDIN, A. V. SAKHAROV, A. F. TSATSULNIKOV et V. M. USTINOV : MOVPE of device-oriented wide-band-gap III-N heterostructures. *Semiconductor Science and Technology*, 26:014309, 2011.
- [LTK⁺10] Y. LIAO, C. THOMIDIS, C.-K. KAO, A. MOLDAWER, W. ZHANG, Y.-C. CHANG, A. Yu. NIKIFIROV, E. BELLOTTI et T. D. MOUSTAKAS : Milliwatt power AlGaIn-based deep ultraviolet light emitting diodes by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Physica Status Solidi RRL*, 4:49, 2010.
- [LTKM11] Y. LIAO, C. THOMIDIS, C.-K. KAO et T. D. MOUSTAKAS : AlGaIn based deep ultraviolet light emitting diodes with high internal quantum efficiency grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 98:081110, 2011.
- [LVFK⁺09] L. LAHOURCADE, S. VALDUEZA-FELIP, T. KEHAGIAS, G. P. DIMITRAKOPULOS, P. KOMNINOI et E. MONROY : Stranski-Krastanow growth of (11 $\bar{2}$ 2)-oriented GaN/AlN quantum dots. *Applied Physics Letters*, 94:111901, 2009.
- [LWA⁺04] K. LORENZ, U. WAHL, E. ALVES, S. DALMASSO, R. W. MARTIN, K. P. O'DONNELL, S. RUFFENACH et O. BRIOT : High-temperature annealing and optical activation of Eu-implanted GaN. *Applied Physics Letters*, 85:2712, 2004.
- [LWA⁺05] S. R. LEE, A. M. WEST, A. A. ALLERMAN, K. E. WALDRIP, D. M. FOLLSTAEDT, P. P. PROVENCIO, D. D. KOLESKE et C. R. ABERNATHY : Effect of threading dislocations on the Bragg peakwidth of GaN, AlGaIn, and AlN heterolayers. *Applied Physics Letters*, 86:241904, 2005.
- [LWC⁺99] S. R. LEE, A. F. WRIGHT, M. H. CRAWFORD, G. A. PETERSEN, J. HAN et R. M. BIEFELD : The band-gap bowing of $Al_xGa_{1-x}N$ alloys. *Applied Physics Letters*, 74:3344–3346, 1999.
- [LZX⁺08] B. LIU, R. ZHANG, Z. L. XIE, Q. J. LIU, Z. ZHANG, Y. LI, X. Q.; XIU, J. YAO, Q. MEI, H. ZHAO, P. HAN, H. LU, P. CHEN, S. L. GU, Y. SHI, Y. D. ZHENG, W. Y. CHEUNG, N. KE et J. B. XU : Al incorporation, structural and optical properties of $Al_xGa_{1-x}N$ ($0.13 \leq x \leq 0.8$) alloys grown by MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, 310:4499, 2008.
- [MAH⁺04] E. MONROY, T. ANDREEV, P. HOLLIGER, E. BELLET-AMALRIC, T. SHIBATA, M. TANAKA et B. DAUDIN : Modification of GaN(0001) growth kinetics by Mg doping. *Applied Physics Letters*, 84:2554, 2004.
- [MBH⁺09] M. MOSELEY, D. BILLINGSLEY, W. HENDERSON, E. TRYBUS et W. A. DOOLITTLE : Transient atomic behavior and surface kinetics of GaN. *Journal of Applied Physics*, 106:014905, 2009.
- [MCD⁺96] M. F. MACMILLAN, L. L. CLEMEN, R. P. DEVATY, W. J. CHOYKE, M. A. KHAN, J. N. KUZNIA et S. KRISHNANKUTTY : Cathodoluminescence of AlN-GaN short period superlattices. *Journal of Applied Physics*, 80:2378, 1996.
- [MDBA⁺03] E. MONROY, B. DAUDIN, E. BELLET-AMALRIC, N. GOGNEAU, D. JALABERT, F. ENJALBERT, J. BRAULT, J. BARJON et Le Si DANG : Surfactant effect of In for Al-GaN growth by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 93:1550–1556, 2003.

- [MDP99] G. MULA, B. DAUDIN et Ph. PEYLA : Mg-induced Kinetical Changes in the Growth of Cubic and Hexagonal GaN by Molecular Beam Epitaxy. *Physica Status Solidi B*, 176:385, 1999.
- [MGL⁺06] E. MONROY, F. GUILLOT, S. LECONTE, E. BELLET-AMALRIC, E. BAUMANN, F. GIORGETTA, D. HOFSTETTER, L. NEVOU, M. TCHERNYCHEVA, L. DOYENNETTE, F. H. JULIEN, T. REMMELE et M. ALBRECHT : MBE growth of nitride-based photovoltaic intersubband detectors. *Superlattices and Microstructures*, 40:418, 2006.
- [MGRL90] J. E. MAHAN, K. E. GEIB, G. Y. ROBINSON et R. G. LONG : A review of the geometrical fundamentals of reflection high-energy electron diffraction with application to silicon surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology, A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 8:3692, 1990.
- [MHB⁺98] T. METZGER, R. HÖPLER, E. BORN, O. AMBACHER, M. STUTZMANN, R. STÖMMER, M. SCHUSTER, H. GÖBEL, S. CHRISTIANSEN, M. ALBRECHT et H. P. STRUNK : Defect structure of epitaxial GaN films determined by transmission electron microscopy and triple-axis X-ray diffractometry. *Philosophical Magazine A*, 77:1013, 1998.
- [MHC91] W. J. MENG, J. HEREMANS et Y. T. CHENG : Epitaxial growth of aluminium nitride on Si(111) by reactive sputtering. *Applied Physics Letters*, 59:106092, 1991.
- [MJKI10] A. M. MIZEROV, V. N. JMERIK, P. S. KOPEV et S. V. IVANOV : Growth kinetics of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers ($0 < x < 1$) in plasma-assisted molecular beam epitaxy. *physica status solidi (c)*, 7:2046, 2010.
- [MJY⁺10] A. M. MIZEROV, V. N. JMERIK, M. A. YAGOVKINA, S. I. TROSHKOV, P. S. KOPEV et S. V. IVANOV : Role of strain in growth kinetics of AlGa_N layers during plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 2010.
- [MLF⁺10] S. MAGALHÃES, K. LORENZ, N. FRANCO, N. P. BARRADAS, E. ALVES, T. MONTEIRO, B. AMSTATT, V. FELLMANN et B. DAUDIN : Effect of annealing on AlN/GaN quantum dot heterostructures : Advanced ion beam characterization and X-ray study of low-dimensional structures. *Surface and Interface Analysis*, 42:1552, 2010.
- [MLP99] H. MAO, S/ LEE et S.-J. PARK : The Monte Carlo simulation of epitaxial growth of hexagonal GaN. *Surface Science*, 432:L617, 1999.
- [Mon01] B. MONEMAR : Bound excitons in GaN. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 13:7011, 2001.
- [Mor08] Hadis MORKOÇ, éditeur. *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*, volume 1. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [MPP⁺02] B. MONEMAR, P. P. PASKOV, T. PASKOVA, J. P. BERGMAN, G. POZINA, W. M. CHEN, P. N. HAI, I. A. BUYANOVA, H. AMANO et I. AKASAKI : Optical characterization of III-nitrides. *Materials Science & Engineering, B : Solid-State Materials for Advanced Technology*, 93:112, 2002.
- [MRMP97] S. MALIK, C. ROBERTS, R. MURRAY et M. PATE : Tuning self-assembled InAs quantum dots by rapid thermal annealing. *Applied Physics Letters*, 71:1987, 1997.
- [MSM95] S. N. MOHAMMAD, A. A. SALVADOR et H. MORKOC : Emerging gallium nitride based devices. *Proceedings of the IEEE*, 83:1306–1355, 1995.
- [MTF07] M. MARQUES, L. K. TELES et L. G. FERREIRA : Influence of miscibility on the energy-gap dispersion in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys : First-principles calculations. *Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics*, 75:033201, 2007.
- [MV09] M. A. MORAM et M. E. VICKERS : X-ray diffraction of III-nitrides. *Report on Progress in Physics*, 72:036502, 2009.

- [MYT⁺08] H. MUROTANI, Y. YAMADA, T. TAGUCHI, A. ISHIBASHI, Y. KAWAGUCHI et T. YOKOGAWA : Temperature dependence of localized exciton in AlGa_N ternary alloy epitaxial layers. *Journal of Applied Physics*, 104:053514, 2008.
- [MZP09] M. C. MUNISSO, W. ZHU et G. PEZZOTTI : Raman tensor analysis of sapphire single crystal and its application to define crystallographic orientation in polycrystalline alumina. *Phys. Stat. Solidi. (b)*, 246:1893, 2009.
- [NAEN03] J. NORD, K. ALBE, P. ERHART et K. NORDLUND : Modelling of compound semiconductors : analytical bond-order potential for gallium, nitrogen and gallium nitride. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15:5649, 2003.
- [Nak98] S. NAKAMURA : The Roles of Structural Imperfections in InGa_N-Based Blue Light-Emitting Diodes and Laser Diodes. *Science*, 281:956–961, 1998.
- [NBK⁺08a] S. NIKISHIN, B. BORISOV, V. KURYATKOV, M. HOLTZ, G. A. GARRETT, W. L. SARNEY, A. V. SAMPATH, H. SHEN, M. WRABACK, A. USIKOV et V. DMITRIEV : Deep UV light emitting diodes grown by gas source molecular beam epitaxy. *J. Mat. Sci. : Mater. Electron.*, 19:764, 2008.
- [NBK⁺08b] Sergey A. NIKISHIN, Boris A. BORISOV, Vladimir V. KURYATKOV, Mark HOLTZ, Gregory A. GARRETT, Wendy L. SARNEY, Anand V. SAMPATH, Hongen SHEN et Michael WRABACK : Correlations between the Growth Modes and Luminescence Properties of AlGa_N Quantum Structures. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(3): 1556–1558, 2008.
- [NBL⁺05] F. NATALI, D. BYRNE, M. LEROUX, B. DAMILANO, F. SEMOND, A. Le LOUARN, S. VEZIAN, N. GRANDJEAN et J. MASSIES : Inhomogeneous broadening of Al_xGa_{1-x}N/GaN quantum wells. *Physical Review B*, 71:075311, 2005.
- [New97] N. NEWMAN : The energetics of the Ga_N MBE reaction : a case study of meta-stable growth. *Journal of Crystal Growth*, 178:102–112, 1997.
- [NGA⁺99] B. NEUBAUER, A. Riosenauer and D. GERTHSEN, O. AMBACHER, M. STUTZMANN, M. ALBRECHT et H. P. STRUNK : Analysis of composition fluctuations in Al_xGa_{1-x}N. *Materials Science & Engineering, B : Solid-State Materials for Advanced Technology*, 59:182, 1999.
- [NHL⁺99] J. E. Van NOSTRAND, R. L. HENGHEOLD, K. D. LEEDY, J. T. GRANT, J. L. BROWN et Q.-H. XIE : Cathodoluminescence, microstructure, and morphology of tensile-strained Al_xGa_{1-x}N epitaxial films grown by gas source molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 86:3120, 1999.
- [NHT05] S. A. NIKISHIN, M. HOLTZ et H. TEMKIN : Digital Alloys of AlN/AlGa_N for Deep UV Light Emitting Diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44:7221, 2005.
- [NHYS06] T. NARITA, Y. HONDA, M. YAMAGUCHI et N. SAWAKI : The surface diffusion of Ga on an AlGa_N/Ga_N stripe structure in the selective MOVPE. *Physica Status Solidi B*, 243:1665, 2006.
- [Nis04] Tatsu NISHINAGA : Atomistic aspects of molecular beam epitaxy. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 48/49:104, 2004.
- [NKC⁺03] S. A. NIKISHIN, V. V. KURYATKOV, A. CHANDOLU, B. A. BORISOV, G. D. KIPSHIDZE, I. AHMAD, M. HOLTZ et H. TEMKIN : Deep UV Light Emitting Diodes Based on Short Period Superlattices of AlN/AlGa(In)_N. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42:L1362, 2003.
- [NKFN99] Y. NARUKAWA, Y. KAWAKAMI, S. FUJITA et S. NAKAMURA : Dimensionality of excitons in laser-diodes structures composed of In_xGa_{1-x}N multiple quantum wells. *Physical Review B*, 59:10283, 1999.

- [NKK⁺05] M. L. NAKARMI, K. H. KIM, M. KHIZAR, Z. Y. FAN, J. Y. LIN et H. X. JIANG : Electrical and optical properties of Mg-doped $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$. *Applied Physics Letters*, 86:092108, 2005.
- [NLN⁺06] N. NEPAL, J. LI, M. L. NAKAMI, J. Y. LIN et H. X. JIANG : Exciton localization in AlGa_N alloys. *Applied Physics Letters*, 88:062103, 2006.
- [NMO⁺06] E. NOGALES, R. W. MARTIN, K. P. O'DONNELL, K. LORENZ, E. ALVES, S. RUFFENACH et O. BRIOT : Failure mechanism of AlN nanocaps used to protect rare earth-implanted GaN during high temperature annealing. *Applied Physics Letters*, 88:031902, 2006.
- [NN96] J. E. NORTHRUP et J. NEUGEBAUER : Theory of GaN(10 $\bar{1}$ 0) and (11 $\bar{2}$ 0) surfaces. *Physical Review B*, 53:R10477, 1996.
- [NNFS00] J. E. NORTHRUP, J. NEUGEBAUER, R. M. FEENSTRA et A. R. SMITH : Structure of GaN(0001) : The laterally contracted Ga bilayer model. *Phys. Rev. B*, 61:9932, 2000.
- [NNLJ05] K. B. NAM, M. L. NAKARMI, J. Y. LIN et H. X. JIANG : Deep impurity transitions involving cation vacancies and complexes in AlGa_N alloys. *Applied Physics Letters*, 86:222108, 2005.
- [NNLJ06] N. NEPAL, M. L. NAKARMI, J. Y. LIN et H. X. JIANG : Photoluminescence studies of impurity transitions in AlGa_N alloys. *Applied Physics Letters*, 89:092107, 2006.
- [NRG⁺98] B. NEUBAUER, A. ROSENAUER, D. GERTHSEN, O. AMBACHER et M. STUTZMANN : Analysis of composition fluctuations on an atomic scale in $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ by high-resolution transmission electron microscopy. *Applied Physics Letters*, 73:930, 1998.
- [NRR93] N. NEWMAN, J. ROSS et M. RUBIN : Thermodynamic and kinetic processes involved in the growth of epitaxial GaN thin films. *Applied Physics Letters*, 62:1242–1244, 1993.
- [NSC⁺08] S. V. NOVIKOV, N. M. STANTON, R. P. CAMPION, C. T. FOXON et A. J. KENT : Free-standing zinc-blende (cubic) GaN layers and substrates. *Journal of Crystal Growth*, 310:3964, 2008.
- [NSGP⁺00] F. B. NARANJO, M. A. SÁNCHEZ-GARCÍA, J. L. PAU, A. JIMÉNEZ, E. CALLEJA, E. MUÑOZ, J. OILA, K. SAARINEN et P. HAUTOJÄRVI : Study of the Effects of Mg and Be Co-Doping in GaN Layers. *Physica Status Solidi A : Applications and Materials Science*, 180:97, 2000.
- [NSM93] Shuji NAKAMURA, Masayuki SENO et Takashi MUKAI : P-GaN/N-InGa_N/N-GaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32:L8–L11, 1993.
- [NSP⁺11] S. V. NOVIKOV, C. R. STADDON, R. E. L. POWELL, A. V. AKIMOV, F. LUCKERT, P. R. EDWARDS, R. W. MARTIN, A. J. KENT et C. T. FOXON : Wurtzite $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ bulk crystals grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 322:23, 2011.
- [NZHF03] S. V. NOVIKOV, L. X. ZHAO, I. HARRISON et C. T. FOXON : Isoelectronic doping of AlGa_N alloys. *phys. stat. sol. (b)*, 240:408, 2003.
- [NZS⁺03] J. NEUGEBAUER, T. K. ZYWIETZ, M. SCHEFFLER, J. E. NORTHRUP, H. CHEN et R. M. FEENSTRA : Adatom Kinetics On and Below the Surface : The Existence of a New Diffusion Channel. *Physical Review Letters*, 90:056101, 2003.
- [OBK⁺10] T. OTO, R. G. BANAL, K. KATAOKA, M. FUNATO et Y. KAWAKAMI : 100 mW deep-ultraviolet emission from aluminium-nitride-based quantum wells pumped by an electron beam. *NATURE PHOTONICS*, 4:767, 2010.

- [OC91] K.P. O'DONNELL et X. CHEN : Temperature dependence of semiconductor band gaps. *Applied Physics Letters*, 58:2924–296, 1991.
- [OCU⁺04] T. ONUMA, S. F. CHICHIBU, A. UEDONO, T. SOTA, P. CANTU, T. M. KATONA, J. F. KEADING, S. KELLER, U. K. MISHRA, S. NAKAMURA et S. P. DENBAARS : Radiative and nonradiative processes in strain-free $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films studied by time-resolved photoluminescence and positron annihilation techniques. *Journal of Applied Physics*, 95:2495, 2004.
- [OF98] J. W. ORTON et C. T. FOXON : Group III nitride semiconductors for short wavelength light-emitting devices. *Rep. Prog. Phys.*, 61:1–75, 1998.
- [OHU⁺10] T. ONUMA, K. HAZU, A. UEDONO, T. SOTA et S. F. CHICHIBU : Identification of extremely radiative nature of AlN by time-resolved photoluminescence. *Applied Physics Letters*, 96:061906, 2010.
- [Pan71] Jacques I. PANKOVE : *Optical processes in semiconductors*. Courier Dover Publications, 1971.
- [PB97] F. A. PONCE et D. P. BOUR : Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices. *Nature*, 386:351–359, 1997.
- [PBD98] William G. PERRY, M. B. BREMSER et R. F. DAVIS : Cathodoluminescence studies of the deep level emission bands of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films deposited on 6H-SiC(0001). *Journal of Applied Physics*, 83:469, 1998.
- [PBGD11] A. PIERRET, C. BOUGEROL, B. GAYRAL et B. DAUDIN : Synthesis of AlGaN nanowires by Molecular Beam Epitaxy. In *16th European Molecular Beam Epitaxy Workshop*, 2011.
- [PDL05] I. V. PONOMAREV, L. I. DEYCH et A. A. LISYANSKY : Effect of interwall surface roughness correlations on optical spectra of quantum well excitons. *Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics*, 71:155303, 2005.
- [PdSAJ01] C. PERSSON, A. Ferreira da SILVA, R. AHUJA et B. JOHANSSON : Effective electronic masses in wurtzite and zinc-blende GaN and AlN. *Journal of Crystal Growth*, 231:397, 2001.
- [Per87] Jacques PERRIÈRE : Rutherford backscattering spectrometry. *Vacuum*, 37:429, 1987.
- [PGK⁺02] S. POROWSKI, I. GRZEGORY, D. KOLESNIKOV, W. LOJKOWSKI, V. JAGER, W. JAGER, V. BOGDANOV, T. SUSKI et S. KRUKOWSKI : Annealing of GaN under high pressure of nitrogen. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14:11097, 2002.
- [PK67] S. P. S. PORTO et R. S. KRISHNAN : Raman Effect of Corundum. *Journal of Chemical Physics*, 47:1009, 1967.
- [PLM⁺11] A. PINOS, V. LIUOLIA, S. MARCINKEVIČIUS, J. YANG, R. GASKA et M. S. SHUR : Localization potentials in AlGaN epitaxial films studied by scanning near-field optical spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 109:113516, 2011.
- [PLO⁺05] Y. S. PARK, S.-H. LEE, J.-E. OH, C.-M. PARK et T.-W. KANG : Self-assembled GaN nano-rods grown directly on (111) Si substrates : Dependence on growth conditions. *Journal of Crystal Growth*, 282:313, 2005.
- [PMF⁺09] M. PERES, S. MAGALHÃES, N. FRANCO, M. J. SOARES, A. J. NEVES, E. ALVES, K. LORENZ et T. MONTEIRO : Influence of the AlN molar fraction on the structural and optical properties of praseodymium-doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$). *Microelectronics Journal*, 40:377, 2009.
- [PMF⁺11] M. PERES, S. MAGALHÃES, V. FELLMANN, B. DAUDIN, A. J. NEVES, E. ALVES, K. LORENZ et T. MONTEIRO : Effect of Eu-implantation and annealing on the GaN quantum dots excitonic recombination. *Nanoscale Research Letters*, 6:378, 2011.

- [PMH⁺05] K. M. PAVLOV, S. T. MUDIE, N. HERRES, V. I. PUNEGOV et L. KIRSTE : Analysis of the mosaic structure of an ordered (Al, Ga)N layer. *Journal of Applied Crystallography*, 38:183–193, 2005.
- [PMW⁺00] A. J. PTAK, T. H. MYERS, Lijun WANG, N. C. GILES, M. MOLDOVAN, C. R. Da CUNHA, L. A. HORNAK, C. TIAN, R. A. HOCKETT, S. MITHA et P. Van LIERDE : A Comparison of Magnesium and Beryllium Acceptors in GaN Grown by rf-Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy. *MRS Proceedings*, 639:G.3, 2000.
- [PNM⁺10] M. PERES, A. J. NEVES, T. MONTEIRO, S. MAGALHÃES, E. ALVES, L. LORENZ, H. OKUNO-VILA, V. FELLMANN, C. BOUGEROL et B. DAUDIN : Influence of thermal annealing on the structural and optical properties of GaN/AlN quantum dots. *Physica Status Solidi B*, 247:1675, 2010.
- [PNT⁺07] B. N. PANTHA, N. NEPAL, T. M. AL TAHTAMOUNI, M. L. NAKAMI, J. LI, J. Y. LIN et H. X. JIANG : Correlation between biaxial stress and free exciton transition in AlN epilayers. *Applied Physics Letters*, 91:121117, 2007.
- [PP10] S. J. PEARTON et A. Y. POLYAKOV : Role of Hydrogen in the CVD of Wide Bandgap Nitride Semiconductors. *Chemical Vapor Deposition*, 16:266, 2010.
- [PrH⁺99] M. G. PROIETTI, H. RENEVIER, J. L. HODEAU, J. GARCÍA, J. F. BÉRAR et P. WOLFFERS : Diffraction-anomalous-fine-structure spectroscopy applied to the study of III-V strained semiconductors. *Physical Review B*, 59:5479, 1999.
- [Päs96] R. PÄSSLER : Temperature Dependence of the Energy Gap in Cadmium Sulfide. *Physica Status Solidi B*, 193:135–144, 1996.
- [Päs99] R. PÄSSLER : Parameters Sets Due to Fittings of the Temperature dependencies of Fundamental Bandgaps in Semiconductors. *Physica Status Solidi B*, 216:975–1007, 1999.
- [PZSR99] S. J. PEARTON, J. C. ZOLPER, R. J. SHUI et F. REN : GaN : Processing, defects, and devices. *Journal of Applied Physics*, 86:1, 1999.
- [Ra99] M. RITALA et M. Leskel : Atomic layer epitaxy - a valuable tool for nanotechnology. *Nanotechnology*, 10:19, 1999.
- [RAPD03] V. RANJAN, G. ALLAN, C. PRIESTER et C. DELERUE : Self-consistent calculations of the optical properties of GaN quantum dots. *Physical Review B*, 68:115305, 2003.
- [RC10] R. RIEDEL et I-W. CHEN, éditeurs. *Ceramic Science and Technology*, volume 2 Materials and Properties. WILEY-VCH, Weinheim, 2010.
- [RCGGP⁺08] A. REDONDO-CUBERO, R. GAGO, F. GONZÁLEZ-POSADA, U. KREISSING, M. A. di FORTE POISSON, A. F. BRA N et E. MU NOZ : Aluminium incorporation in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructures : A comparative study by ion beam analysis and x-ray diffraction. *Thin Solid Films*, 516:8447, 2008.
- [RCSG⁺03] J. RISTIĆ, E. CALLEJA, M. A. SÁNCHEZ-GARCÍA, J. M. ULLOA, J. SÁNCHEZ-PÁRAMO, J. M. CALLEJA, U. JAHN, A. TRAMERT et K. H. PLOOG : Characterization of GaN quantum dots embedded in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ nanocolumns grown by molecular beam epitaxy. *Physical Review B*, 68:125305, 2003.
- [Ren09] Julien RENARD : *Optical properties of GaN quantum dots and nanowires*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, 2009.
- [RJL⁺01] P. RUTERANA, G. De Saint JORES, M. LAÜGT, F. OMNES et E. BELLET-AMALRIC : Evidence for multiple chemical ordering in AlGaIn grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 78:344, 2001.

- [RK11] L. E. RODAK et D. KORAKAKIS : Aluminum Gallium Nitride Alloys Grown via Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy Using a Digital Growth Technique. *Journal of Electronic Materials*, 40:388, 2011.
- [RKCJ99] D. ROUNDY, C. R. KRENN, M. L. COHEN et J. W. MORRIS JR. : Ideal Shear Strengths of fcc Aluminium and Copper. *Physical Review Letters*, 82:2713, 1999.
- [RKS⁺00] V. RATNIKOV, R. KYUTT, T. SHUBINA, T. PASKOVA, E. VALCHEVA et B. MONE-MAR : Bragg and Laue x-ray diffraction study of dislocations in thick hybride vapor phase epitaxy GaN films. *Journal of Applied Physics*, 88:6252, 2000.
- [RM05] M. A. RESHCHIKOV et H. MORKOÇ : Luminescence properties of defects in GaN. *Journal of Applied Physics*, 97:061301, 2005.
- [RN06] A. L. ROSA et J. NEUGEBAUER : First-principles calculations of the structural and electronic properties of clean GaN (0001) surfaces. *Physical Review B*, 73:205346, 2006.
- [RRC⁺05] J. RISTIĆ, C. RIVERA, E. CALLEJA, S. FERNÁNDEZ-GARRIDO, M. POVOLOSKYI et A. Di CARLO : Carrier-confinement effects in nanocolumnar GaN/Al_xGa_{1-x}N quantum disks grown by molecular-beam epitaxy. *Physical Review B*, 72:085330, 2005.
- [RS05] J. L. ROUVIÈRE et E. SARIGIANNIDOU : Theoretical discussions on the geometrical phase analysis. *Ultramicroscopy*, 106:1, 2005.
- [RSGC⁺02] J. RISTIĆ, M. A. SÁNCHEZ-GARCÍA, E. CALLEJA, J. SÁNCHEZ-PÁRAMO, J. M. CALLEJA, U. JAHN et K. H. PLOOG : AlGa_N Nanocolumns Grown by Molecular Beam Epitaxy : Optical and Structural Characterization. *physica status solidi (a)*, 192:60, 2002.
- [RSGU⁺02] J. RISTIĆ, M. A. SÁNCHEZ-GARCÍA, J. M. ULLOA, E. CALLEJA, J. SÁNCHEZ-PÁRAMO, J. M. CALLEJA, U. JAHN, A. TRAMPERT et K. H. PLOOG : AlGa_N Nanocolumns and AlGa_N/Ga_N/AlGa_N Nanostructures Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Phys. Stat. Solidi. (b)*, 234:717, 2002.
- [RSK⁺03] S. RAJASINGAM, A. SARUA, M. KUBALL, A. CHERODIAN, M. J. MILES, C. M. YOUNES, B. YAVICH, W. N. WANG et N. GRANDJEAN : High-temperature annealing of AlGa_N : Stress, structural, and compositional changes. *Journal of Applied Physics*, 94:6366–6371, 2003.
- [RSK⁺07] Z. REN, Q. SUN, S.-Y. KWON, J. HAN, K. DAVITT, Y. K. SONG, A. V. NURMIKKO, H.-K. CHO, W. LIU, J. A. SMART et L. J. SCHOWALTER : Heteroepitaxy of AlGa_N on bulk AlN substrates for deep ultraviolet light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 91:051116, 2007.
- [RSL04] S. L. RUMYANTSEV, M. S. SHUR et M. E. LEVINSHTEIN : *GaN-based materials and devices : growth, fabrication, characterization and performance*, chapitre Materials Properties of Nitrides. Summary, pages 1–20. World Scientific, 2004.
- [RTS⁺01] L. E. RAMOS, L. K. TELES, L. M. R. SCOLFARO, J. L. P. CASTINEIRA, A. L. ROSA et J. R. LEITE : Structural, electronic, and effective-mass properties of silicon and zinc-blende group-III nitride semiconductor compounds. *Phys. Rev. B*, 63:165210, 2001.
- [RV03] C. RATSCH et J. A. VENABLES : Nucleation theory and the early stages of thin film growth. *Journal of Vacuum Science & Technology, A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 21:S96, 2003.
- [SAM⁺06] E. SARIGIANNIDOU, A. D. ANDREEV, E. MONROY, B. DAUDIN et J. L. ROUVIÈRE : Quantitative strain analysis of GaN/AlN quantum dots multilayers. *Phys. Stat. Solidi. (c)*, 3:1667, 2006.

- [San03] B. SANTIĆ : On the hole effective mass and the free hole statistics in wurtzite GaN. *Semicond. Sci. Technol.*, 18:219, 2003.
- [Šantić04] B. ŠANTIĆ : On the determination of the statistical characteristics of the magnesium acceptor in GaN. *Superlattices and Microstructures*, 36:445, 2004.
- [Šantić06] B. ŠANTIĆ : Statistics of the Mg acceptor in GaN in the band model. *Semicond. Sci. Technol.*, 21:1484, 2006.
- [SAY⁺99] W. SHAN, J. W. AGER, K. M. YU, W. WALUKIEWICZ, E. E. HALLER, M. C. MARTIN, W. R. MCKINNEY et W. YANG : Dependence of the fundamental band gap of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ on alloy composition and pressure. *Journal of Applied Physics*, 85:8505, 1999.
- [SB84] J. SINGH et K. K. BAJAJ : Theory of excitonic photoluminescence linewidth in semiconductor alloys. *Applied Physics Letters*, 44:1075, 1984.
- [SB85] Jasprit SINGH et K. K. BAJAJ : Role of interface roughness and alloy disorder in photoluminescence in quantum-well structures. *Journal of Applied Physics*, 57:5433, 1985.
- [SB99] V. A. SHCHUKIN et D. BIMBERG : Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces. *Review of Modern Physics*, 71:1125, 1999.
- [SBC84] Jasprit SINGH, K. K. BAJAJ et S. CHAUDHURI : Theory of photoluminescence line shape due to interfacial quality in quantum well structures. *Applied Physics Letters*, 44:805, 1984.
- [SBO09] S. SCHULZ, A. BERUBE et E. P. O'REILLY : Polarization fields in nitride-based quantum dots grown on nonpolar substrates. *Physical Review B*, 79:0811401(R), 2009.
- [SC02] J. K. SHEU et G. C. CHI : The doping process and dopant characteristics of GaN. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14:R657, 2002.
- [Sch00] H. J. SCHEEL : Historical aspects of crystal growth technology. *Journal of Crystal Growth*, 211:1, 2000.
- [Sch03] H. J. SCHEEL : *Crystal Growth Technology*, chapitre 28 : Control of Epitaxial Growth Modes for High-Performance Devices, page 623. John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [SdW98] C. STAMPFL et Chris G. Van de WALLE : Doping of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. *Applied Physics Letters*, 72:459, 1998.
- [SG10] Michael S. SHUR et Remis GASKA : Deep ultraviolet light-emitting diodes. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 57:12, 2010.
- [SGC⁺06] A. V. SAMPATH, G. A. GARRETT, C. J. COLLINS, W. L. SARNEY, E. D. READINGER, P. G. NEWMAN, H. SHEN et M. WRABACK : Growth of AlGaIn alloys exhibiting enhanced luminescence efficiency. *Journal of Electronic Materials*, 35:641, 2006.
- [SHH⁺00a] I. P. SMORCHKOVA, E. HAUS, B. HEYING, P. KOZODOY, P. FINI, J. P. IBBETSON, S. KELLER, S. P. DENBAARS, J. S. SPECK et U. K. MISHRA : Mg doping of GaN layers grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 76:718, 2000.
- [SHH⁺00b] T. SOMEYA, K. HOSHINO, J. C. HARRIS, K. TACHIBANA et Y. ARAKAWA : Photoluminescence from sub-nanometer-thick GaN/ $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$ quantum wells. *Applied Physics Letters*, 77:1336, 2000.
- [SHW⁺05] Q. SUN, Y. HUANG, H. WANG, J. CHEN, R. Q. JIN, S. M. ZHANG, H. YANG, D. S. JIANG, U. JAHN et K. H. PLOOG : Lateral phase separation in AlGaIn grown on GaN with a high-temperature AlN interlayer. *Applied Physics Letters*, 87:121914, 2005.

- [SIJ⁺04a] T. V. SHUBINA, S. V. IVANOV, V. N. JMERIK, P. S. KOP'EV, A. VASSON, J. LEYMARIE, A. KAVOKIN, H. AMANO, B. GILL, O. BRIOT et B. MONEMAR : Shubina et al. Reply. *Physical Review Letters*, 93:269702, 2004.
- [SIJ⁺04b] T. V. SHUBINA, S. V. IVANOV, V. N. JMERIK, D. D. SOLNYSHKOV, P. S. KOP'EV, A. VASSON, J. LEYMARIE, A. KAVOKIN, H. AMANO, K. SHIMONO, A. KASIC et B. MONEMAR : Mie Resonances, Infrared Emission, and the Band Gap of InN. *Physical Review Letters*, 92:117407, 2004.
- [SJ74] D. D. SELL et H. C. CASEY JR. : Optical absorption and photoluminescence studies of thin GaAs layers in GaAs-Al_xGa_{1-x}As double heterostructure. *Journal of Applied Physics*, 45:800, 1974.
- [SKK⁺99] H. P. D. SCHENK, U. KAISER, G. D. KIPSHIDZE, A. FISSEL, J. KRÄUßLICH, H. HOBERT, J. SCHULZE et Wo. RICHTER : Growth of atomically smooth AlN films with a 5 : 4 coincidence interface on Si(111) by MBE. *Materials Science and Engineering B*, 59:84, 1999.
- [SKK08] H. SEKIGUCHI, K. KISHINO et A. KIKUCHI : GaN/AlGa_N nanocolumn ultraviolet light-emitting diodes grown on n-(111) Si by RF-plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Electronics Letters*, 44:151, 2008.
- [SKN04] A. SARUA, M. KUBALL et J. E. VAN NOSTRAND : Phonon deformation potentials of the E₂(high) phonon mode of Al_xGa_{1-x}N. *Applied Physics Letters*, 85:2217, 2004.
- [SKS⁺94] C. J. SUN, P. KUNG, A. SAXLER, H. OHSATO, K. HARITOS et M. RAZEGHI : A crystallographic model of (0001) aluminium nitride epitaxial thin film growth on (0001) sapphire substrate. *Journal of Applied Physics*, 75:3964, 1994.
- [SLK⁺97] K. SAARINEN, T. LAINE, S. KUISMA, P. HAUTOJÄRVI, L. DOBRZYNSKI, J. M. BARANOWSKI, K. PAKULA, R. STEPNIOWSKI, M. WODJAK, A. WYSMOLEK, T. SUSKI, M. LESZCZYNSKI, I. GRZEGORY et S. POROWSKI : Observation of Native Ga Vacancies in GaN by Positron Annihilation. *Physical Review Letters*, 79:3030, 1997.
- [SMD⁺05] E. SARIGIANNIDOU, E. MONROY, B. DAUDIN, J. L. ROUVIÈRE et A. D. ANDREEV : Strain distribution in GaN/AlN quantum-dots superlattices. *Applied Physics Letters*, 87:203112, 2005.
- [SMG⁺08] S. SANGUINETTI, T. MANO, A. GEROSA, C. SOMASCHINI, S. BIETTI, N. KOGUCHI, E. GRILLI, M. GUZZI, M. GURIOLI et M. ABBARCHI : Rapid thermal annealing effects on self-assembled quantum dot and quantum ring structures. *Journal of Applied Physics*, 104:113519, 2008.
- [SN07] S. M. SZE et K. K. NG : *Physics of semiconductor devices*. John Wiley and Sons, 3 édition, 2007.
- [SOHH06] T. SATO, T. OIKAWA, H. HASEGAWA et T. HASHIZUME : Selective molecular beam epitaxy growth of size- and position-controlled GaN/AlGa_N nanowires on nonplanar (0001) substrates and its growth mechanism. *Journal of Vacuum Science & Technology, B*, 24:2087, 2006.
- [SP69] R. D. SHANNON et C. T. PREWITT : Effective ionic radii in oxydes and fluorides. *Acta Crystallographica, Section B*, 25:925–946, 1969.
- [SPY⁺90] Z. SITAR, M. J. PAISLEY, B. YAN, J. RUAN, W. J. CHOYKE et R. F. DAVIS : Growth of AlN/GaN layered structures by gas source molecular-beam epitaxy. *Journal of Vacuum Science & Technology, B*, 8:316, 1990.
- [SRD⁺03] N. A. SANFORD, L. H. ROBINS, A. V. DAVYDOV, A. SHAPIRO, D. V. TSVETKOV, A. V. DMITRIEV, S. KELLER, U. K. MISHRA et S. P. DENBAARS : Refractive index study of Al_xGa_{1-x}N films grown on sapphire substrates. *Journal of Applied Physics*, 94:2980, 2003.

- [SRS⁺00] L. J. SCHOWALTER, J. C. ROJO, G. A. SLACK, Y. SHUSTERMAN, R. WANG, I. BHAT et G. ARUNMOZHI : Epitaxial growth of AlN and Al_{0.5}Ga_{0.5}N layers on aluminium nitride substrates. *Journal of Crystal Growth*, 211:78, 2000.
- [SSC97] V. SRIKANT, J. S. SPECK et D. R. CLARKE : Mosaic structure in epitaxial thin films having large lattice mismatch. *Journal of Applied Physics*, 82:4286, 1997.
- [SSS⁺07] S. SCHMILT, T. SIEGRIST, A. M. SERGENT, M. J. MANFRA et R. J. MOLNAR : Optimized growth of lattice-matched In_xAl_{1-x}N/GaN heterostructures by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 90:021922, 2007.
- [SSW⁺00] L. J. SCHOWALTER, Y. SHUSTERMAN, R. WANG, I. BHAT, G. ARUNMOZHI et G. A. SLACK : Epitaxial growth of AlN and Al_{0.5}Ga_{0.5}N layers on aluminium nitride substrates. *Applied Physics Letters*, 76:985, 2000.
- [SU96] M. SUZUKI et T. UENOYAMA : Strain effect on electronic and optical properties of GaN/AlGaIn quantum-well lasers. *Journal of Applied Physics*, 80:6868, 1996.
- [SUY95] M. SUZUKI, T. UENOYAMA et A. YAMASE : First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN. *Physical Review B*, 52:8132, 1995.
- [SWK⁺02] S. SANGUINETTI, K. WATANABE, T. KURODA, F. MINAMI, Y. GOTOH et N. KOGUCHI : Effects of post-growth annealing on the optical properties of self-assembled GaAs/AlGaAs quantum dots. *Journal of Crystal Growth*, 242:321, 2002.
- [SYK⁺08] Q. SUN, C. D. YERINO, T. S. KO, Y. S. CHO, I-H. LEE, J. HAN et M. J. COLTRIN : Understanding nonpolar GaN growth through kinetic Wulff plots. *Journal of Applied Physics*, 104:0935523, 2008.
- [SYLH09] Q. SUN, C. D. YERINO, B. LEUNG et J. HAN : Epitaxial science of GaN : nanowires, quantum dots, and mesoscopic morphology. *Proc. SPIE*, 7406, 2009.
- [SYS⁺09] M. SHATALOV, J. YANG, W. SUN, R. KENNEDY, R. GASKA, K. LIU, M. SHUR et G. TAMULAITIS : Efficiency of light emission in high aluminium content AlGaIn quantum wells. *Journal of Applied Physics*, 105:073103, 2009.
- [SZS⁺10] Y. SAKAI, Y. ZHU, S. SUMIYA, M. MIYOSHI, M. TANAKA et T. EGAWA : Demonstration of AlGaIn-Based Deep-Ultraviolet Light-Emitting Diodes on High-Quality AlN Templates. *Japanese Journal of Applied Physics*, 49:022102, 2010.
- [TAO10] K. TAKEUCHI, S. ADACHI et K. OHTSUKA : Optical properties of Al_xGa_{1-x}N alloys. *Journal of Applied Physics*, 107:023306, 2010.
- [Tei02] C. TEICHERT : Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy. *Physics Reports*, 365:335, 2002.
- [TFS⁺00] L. K. TELES, J. FURTHMÜLLER, L. M. R. SCOLFARO, J. R. LEITE et F. BECHSTEDT : First-principles calculations of the thermodynamics and structural properties of strained In_xGa_{1-x}N and Al_xGa_{1-x}N alloys. *Phys. Rev. B*, 62:2475–2485, 2000.
- [THW⁺97] E. J. TARSA, B. HEYING, X. H. WU, P. FINI, S. P. DENBAARS et J.S. SPECK : Homoepitaxial growth of GaN under Ga-stable and N-stable conditions by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 82:5472, 1997.
- [TKM06] Y. TANIYASU, M. KASU et T. MAKIMOTO : An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometers. *Nature (London, United Kingdom)*, 441:325–328, 2006.
- [TLGM01] T. TALIERCIO, P. LEFEBVRE, M. GALLART et A. MOREL : Optical properties of group-III nitride quantum wells and quantum boxes. *J. Phys : Condens. Matter.*, 13:7027–7042, 2001.

- [TNL⁺06] T. M. AL TAHTAMOUNI, N. NEPAL, J. Y. LIN, H. X. JIANG et W. W. CHOW : Growth and photoluminescence studies of Al-rich AlN/Al_xGa_{1-x}N quantum wells. *Applied Physics Letters*, 89:131922, 2006.
- [TPWL07] F. TANG, T. PARKER, G-C WANG et T-M LU : Surface texture evolution of polycrystalline and nanostructured films : RHEED surface pole figure analysis. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 40:R427, 2007.
- [TSC⁺07] M. TCHERNYCHEVA, C. SARTEL, G. CIRLIN, L. TRAVERS, G. PATRIARCHE, J-C. ARMAND, Le Si DANG, J. RENARD, B. GAYRAL, L. NEVOU et F. JULIEN : Growth of GaN free-standing nanowires by plasma-assisted molecular beam epitaxy : structural and optical characterization. *Nanotechnology*, 18:385306, 2007.
- [TSMD05] N. TAKEUCHI, A. SELLONI, T. H. MYERS et A. DOOLITTLE : Adsorption and diffusion of Ga and N adatoms on GaN surfaces : Comparing the effects of Ga coverage and electronic excitation. *Physical Review B*, 72:115307, 2005.
- [TSS⁺01] N. TERAGUCHI, A. SUZUKI, Y. SAITO, T. YAMAGUCHI, T. ARAKI et Y. NANISHI : Growth of AlN Films on SiC Substrate by RF-MBE and RF-MEE. *Journal of Crystal Growth*, 230:392, 2001.
- [TTS⁺97] T. TAKEUCHI, H. TAKEUCHI, S. SOTA, H. SAKAI, H. AMANO et I. AKASAKI : Optical Properties of Strained AlGa_xN and GaInN on GaN. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36:L177, 1997.
- [TTS⁺02] N. TEOFILOV, K. THONKE, R. SAUER, L. KIRSTE, D. G. EBLING et K. W. BENZ : Optical investigation of Al_xGa_{1-x}N epitaxial films grown on AlN buffer layers. *Diamond and Related Materials*, 11:892, 2002.
- [TV09] S. TOMIĆ et N. VUKMIROVIĆ : Excitonic and biexcitonic properties of single GaN quantum dots modeled by 8-band k-p theory and configuration-interaction method. *Physical Review B*, 79:245330, 2009.
- [TYI⁺00] T. TAKAYAMA, M. YURI, K. ITOH, T. BABA et J. S. Harris JR. : Analysis of Unstable Two-Phase Region in Wurtzite Group III Nitride Ternary Alloy Using Modified Valence Force Field Model. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39:5057, 2000.
- [UCC⁺01] A. UEDONO, S. F. CHICHIBU, Z. Q. CHEN, M. SUMIYA, R. SUZUKI, T. OHDAIRA, T. MIKADO, T. MUKAI et S. NAKAMURA : Study of defects in GaN grown by the two-flow metalorganic chemical vapor deposition technique using monoenergetic positron beam. *Journal of Applied Physics*, 90:181, 2001.
- [UIK⁺09] A. UEDONO, S. ISHIBASHI, S. KELLER, C. MOE, P. CANTU, T. M. KATONA, D. S. KAMBER, Y. WU, E. LETTS, S. A. NEWMAN, S. NAKAMURA, J. S. SPECK, U. K. MISHRA, S. P. DENBAARS, T. ONUMA et S. F. CHICHIBU : Vacancy-oxygen complexes and their optical properties in AlN epitaxial films studied by positron annihilation. *Journal of Applied Physics*, 105:054501, 2009.
- [VB70] J. A. Van VECHTEN et T. K. BERGSTRESSER : Electronic Structure of Semiconductor Alloys. *Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics*, 1:3351–3358, 1970.
- [VDK⁺11] A. VOITKANS, L. DIMITROCENKO, P. KULIS, S. BARTLING, I. BARKE, K-H. MEIWES-BROER et I. TALE : Ex situ investigations of MOCVD-grown gallium nitride nanowires using reflection high energy electron diffraction. *IOP Conf. Series : Materials Science and Engineering*, 23:012038, 2011.
- [Ven86] J. A. VENABLES : Nucleation and growth processes in thin film formation. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 4:870, 1986.

- [Ven87] J. A. VENABLES : Nucleation calculations in a pair-binding model. *Phys. Rev. B*, 36:4153, 1987.
- [Ven94] J. A. VENABLES : Atomic processes in crystal growth. *Surface Science*, 299-300:798, 1994.
- [Vig09] E. N. VIGDOROVICH : Thermodynamic Aspect of Formation of Quantum-Dimensional GaN-Based Heterostructures. *Semiconductors*, 43:1635, 2009.
- [VKS⁺03] M. E. VICKERS, M. J. KAPPERS, T. M. SMEETON, E. J. THRUSH, J. S. BARNARD et C. J. HUMPHREYS : Determination of the indium content and layer thicknesses in InGaN/GaN quantum wells by x-ray scattering. *Journal of Applied Physics*, 94:1565, 2003.
- [VM03] I. VURGAFTMAN et J. R. MEYER : Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 94:3675–3696, 2003.
- [VN00] E. N. VIGDOROVICH et Yu. N. SVESHNIKOV : Thermodynamic Stability of the GaN-InN-AlN System. *Inorganic Materials*, 36:465, 2000.
- [VSH84] J. A. VENABLES, G. D. T. SPILLER et M. HANBUCKEN : Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*, 47:399, 1984.
- [VT98] P. VENEZUELA et J. TERSOFF : Alloy decomposition during growth due to mobility differences. *Physical Review B*, 58:10871, 1998.
- [Wau98] M. WAUTELET : On the shape dependence of the melting temperature of small particles. *Physics Letters A*, 246:341, 1998.
- [WB00] J.-M. WAGNER et F. BECHSTEDT : Phonon deformation potentials of α -GaN and -AlN : An *ab initio* calculation. *Applied Physics Letters*, 77:346, 2000.
- [WDW81] G. H. Jr. WATSON, W. B. DANIELS et C. S. WANG : Measurements of raman intensities and pressure dependence of phonon frequencies in sapphire. *Journal of Applied Physics*, 52:956, 1981.
- [Wid98] Frédéric WIDMANN : *Épitaxie par jets moléculaires de GaN, AlN, InN et leurs alliages : physique de la croissance et réalisation de nanostructures*. Thèse de doctorat, université Joseph Fourier-Grenoble I, 1998.
- [WJOH90] C. A. WARWICK, W. Y. JAN, A. OURMAZD et T. D. HARRIS : Does luminescence show semiconductor interfaces to be atomically smooth ? *Applied Physics Letters*, 56:2666, 1990.
- [WKB⁺04] D. J. WALLIS, A. M. KEIR, R. S. BALMER, D. E. J. SOLEY et T. MARTIN : Composition measurement in strained AlGaIn epitaxial layers using x-ray diffraction. *Applied Physics Letters*, 85:6359, 2004.
- [WKNM06] A. T. WISE, D.-W. KIM, N. NEWMAN et S. MAHAJAN : Atomic ordering in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ thin-films. *Scripta Materialia*, 54:153, 2006.
- [WMB⁺06] A. N. WESTMEYER, S. MAHAJAN, K. K. BAJAJ, J. Y. LIN, H. X. JIANG, D. D. KOLLESKE et R. T. SENGER : Determination of energy-band offsets between GaN and AlN using excitonic luminescence transition in AlGaIn alloys. *Journal of Applied Physics*, 99:013705, 2006.
- [WN04] C. G. Van De WALLE et J. NEUGEBAUER : First-principles calculations for defects and impurities : Applications to III-nitrides. *Journal of Applied Physics*, 95:3851, 2004.
- [WNS⁺08] A. WISE, R. NANDIVADA, B. STRAWBRIDGE, R. CARPENTER, N. NEWMAN et S. MAHAJAN : [0001] composition modulations in $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ layers grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 92:261914, 2008.

- [WOL⁺06] Y. WANG, A. S. ÖZCAN, K. F. LUDWIG, A. BHATTACHARYA, T. D. MOUSTAKAS, L. ZHOU et D. J. SMITH : Complex and incommensurate ordering in $\text{Al}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{N}$ thin films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 88:181915, 2006.
- [Wri97] A. F. WRIGHT : Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN , GaN , and InN . *J. Appl. Phys*, 82:2833, 1997.
- [WSC⁺10] Z. Y. WANG, B. M. SHI, Y. CAI, N. WANG et M. H. XIE : Molecular-beam epitaxy of AlInN : An effect of source flux and temperature on indium atom incorporation in alloys. *Journal of Applied Physics*, 108:033503, 2010.
- [WSD⁺98] F. WIDMANN, J. SIMON, B. DAUDIN, G. FEUILLET, J. L. ROUVIÈRE, N. T. PELEKANOS et G. FISHMAN : Blue-light emission from GaN self-assembled quantum dots due to giant piezoelectric effect. *Physical Review B*, 58:R15989, 1998.
- [WSP⁺99] F. WIDMANN, J. SIMON, N. T. PELEKANOS, B. DAUDIN, G. FEUILLET, J. L. ROUVIÈRE et G. FISHMAN : Giant piezoelectric effect in GaN self-assembled quantum dots. *Microelectronics Journal*, 30:353, 1999.
- [WWB⁺08] Q. WANG, T. WANG, J. BAI, A. G. CULLIS, P. J. PARBROOK et F. RANALLI : Influence of annealing temperature on optical properties of InGaN quantum dot based light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 93:081915, 2008.
- [WWH⁺07] XY. WANG, XL. WANG, G. HU, B. WANG, Z. MA, H. XIAO, C. WANG, J. RAN et J. LI : Characteristics of high Al content $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Microelectronics Journal*, 38:838, 2007.
- [WWW⁺07] X. WANG, XL WANG, B. WANG, H. XIAO, H. LIU, J. WANG, Y. ZENG et J. LI : Effect of growth temperature of AlGaIn buffer layer on the properties of $\text{Al}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{N}$ epilayer by NH_3 -MBE. *physica status solidi (a)*, 204:3405, 2007.
- [WYAO92] M. WILKINSON, Fang YANG, E. J. AUSTIN et K. P. O'DONNELL : A statistical topographic model for exciton luminescence spectra. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 4:8863–8878, 1992.
- [WZJ⁺07] XL. WANG, DG. ZHAO, DS. JIANG, H. YANG, JW. LIANG, U. JAHN et K. PLOOG : Al compositional inhomogeneity of AlGaIn epilayer with a high Al composition grown by metal-organic chemical vapour deposition. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19:176005, 2007.
- [XTFM05] T. XU, C. THOMIDIS, I. FRIEL et T. D. MOUSTAKAS : Growth and silicon doping of AlGaIn films in the entire alloy composition by molecular beam epitaxy. *Physica Status Solidi C : Conferences and Critical Reviews*, 2:2220, 2005.
- [XWC⁺98] S. J. XU, X. C. WANG, S. J. CHUA, C. H. WANG, W. J. FAN, J. JIANG et X. G. XIE : Effects of rapid thermal annealing on structure and luminescence of self-assembled InAs/GaAs quantum dots. *Applied Physics Letters*, 72:3335, 1998.
- [Yak06] R. YAKIMOVA : Developments in the growth of wide bandgap semiconductors. *Physica Scripta*, T126:121–126, 2006.
- [YLFZ92] C.-Y. YEH, Z. W. LU, S. FROYEN et A. ZUNGER : Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors. *Physical Review B*, 46:10086, 1992.
- [YRH⁺02] Feng YUN, Michael A. RESHCHIKOV, Lei HE, Thomas KING, Hadis MORKOÇ, Steve W. NOVAK et Luncun WEI : Energy band bowing parameter in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys. *Journal of Applied Physics*, 93:4837–4839, 2002.
- [Yu05] Hong-Hui YU : The asymmetric effect of stress in the morphological instability of a growing thin film. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 13:797, 2005.

- [YWAO93] Fang YANG, M. WILKINSON, E. J. AUSTIN et K. P. O'DONNELL : Origin of the Stokes Shift : A Geometrical Model of Exciton Spectra in 2D Semiconductors. *Physical Review Letters*, 70:323–326, 1993.
- [ZBRF01] A. ZORODDU, F. BERNARDINI, P. RUGGERONE et V. FIORENTINI : First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN : Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory. *Physical Review B*, 64:045208, 2001.
- [ZHB⁺98] J. C. ZOLPER, J. HAN, R. M. BIEFELD, S. B. Van DEUSEN, W. R. WAMPLER, D. J. REIGER, S. J. PEARTON, J. S. WILLIAMS, H. H. TAN, R. F. Jr. KARLICEK et R. A. STALL : Si-Implantation Activation Annealing of GaN up to 1400 °C. *Journal of Electronic Materials*, 27:179, 1998.
- [ZL97] Z. ZHANG et M. G. LAGALLY : Atomic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth. *Science*, 276:377, 1997.
- [ZLJ08] Yong Fu ZHU, Xing You LANG et Qing JIANG : The Effect of Alloying on the Band-gap Energy of Nanoscaled Semiconductors Alloys. *Advanced Functional Materials*, 18:1422–1429, 2008.
- [ZLLJ00] K. C. ZENG, J. LI, J. Y. LIN et H. X. JIANG : Well-width dependence of the quantum efficiencies of GaN/Al_xGa_{1-x}N multiple quantum wells. *Applied Physics Letters*, 76: 3040, 2000.
- [ZNS98] T. ZYWIETZ, J. NEUGEBAUER et M. SCHEFFLER : Adatom diffusion at GaN (0001) and (000 $\bar{1}$) surfaces. *Applied Physics Letters*, 73:487, 1998.
- [ZYZ01] Q. D. ZHUANG, S. F. YOON et H. Q. ZHENG : Growth and emission tuning of InAs/InP quantum dots superlattice. *Journal of Crystal Growth*, 227-228:1084, 2001.
- [ZZW⁺04] J. C. ZHANG, M. F. ZHU, J. F. WANG, J. P. LIU, Y. T. WANG, J. CHEN, R. Q. JIN et H. YANG : A study of the degree of relaxation of Al_xGa_{1-x}N epilayers on GaN template. *Journal of Crystal Growth*, 270:289, 2004.